# PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 18 — 15. September 1933 — Redaktionsschluß für Nr. 20 am 1. Oktober 1933. — 34. Jahrgang


INHALT:


**Originalmitteilungen:**

H. Müller, Dipolmoment und Lösungsmittel. S. 689.

L. M. Chatterjee, Über eine Methode zur Bestimmung des Koeffizienten der als Selbstinduktion gemessenen Gegeninduktion. S. 711.

O. H. Gish, Bemerkungen zur Arbeit: H. Graziadei, „Studie über die Methodik der Ionenzählung". S. 712.

W. Kraemer, Beiträge zur Spektralanalyse mit Hilfe von empfindlichen in dem der Glasoptik zugänglichen Gebiet liegenden Linien. S. 714.

F. v. Körösy und P. Selényi, Sperrschichtphotoeffekt und die Einsteinsche Beziehung. S. 716.

E. Hasché, Über eine neuartige Schaltanordnung bei Benutzung der Wheatstoneschen Brücke. S. 718.

**Besprechungen:**

R. Haußner und W. Haack, Darstellende Geometrie. Vierter Teil. S. 720.

**Personalien.** S. 720.


## ORIGINALMITTEILUNGEN.

### Dipolmoment und Lösungsmittel[1]).


Von Horst Müller.


#### I. Einleitung.

Eine sehr gebräuchliche Methode zur Bestimmung des Dipolmomentes einer Substanz ist die der verdünnten Lösungen. Infolge der geringen Konzentration haben in einer solchen Lösung die einzelnen gelösten Moleküle einen so großen Abstand voneinander, daß man ihre Wechselwirkung vernachlässigen kann. Es sind also Assoziationseinflüsse vermieden, und man nimmt an, daß für das Moment Werte resultieren, welche dem des freien Moleküls (Gasmoleküls) entsprechen.

Nicht zu umgehen ist aber bei dieser Methode die Beeinflussung, die das einzelne gelöste Molekül durch das Lösungsmittel erfährt. Zweck und Ziel der hier beschriebenen Experimente war es, diesen bisher wenig beachteten Einfluß des Lösungsmittels zu untersuchen.

Schon früher, als man begann, Dipolbestimmungen in größerem Maße zu chemischen Strukturuntersuchungen zu verwenden, sind verschiedentlich Meßreihen in mehreren Lösungsmitteln ausgeführt worden. Williams (1) und ebenso Weißberger und Sängewald (2) konnten innerhalb ihrer Fehlergrenzen keine Variation des Momentes finden. Dagegen deuten ältere Messungen von L. Lange (3) an Nitrobenzol auf eine Lösungsmittelabhängigkeit hin. Nur kann man sie nicht sicher aus diesen Messungen schließen, weil die Extrapolation auf unendliche Verdünnung von ziemlich hohen Konzentrationen aus stattfindet. Im Laufe der Zeit wurden die Meßgenauigkeiten der Apparaturen erhöht, teils um diffizilere Fragen strukturchemischer Art zu klären, teils um das Debyesche Linearitätsgesetz für die Temperaturabhängigkeit der Molekularpolarisation auch für verdünnte Lösungen sicherzustellen. Es traten hierbei Differenzen bei den Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln zutage.

So fand z. B. L. Meyer (4) einen stark herausfallenden Wert der Polarisation von symmetrischen Dichloräthan in Benzol. In Veröffentlichungen von Wolf und Mitarbeitern (5) wird betont, daß Substanzen, speziell Ketone, in Tetrachlorkohlenstofflösungen regelmäßig zu große Polarisationswerte liefern. Messungen von Ulich und Nespital (6) an anorganischen Halogeniden zeigen unter Umständen verschiedene Werte in verschiedenen Flüssigkeiten. Von mir im Anschluß an eine Messung von Williams (7) durchgeführte Untersuchungen ergeben für Jod das Moment ~ 1 oder 0, je nachdem die Lösung rot oder violett gefärbt ist. Analoge Verhältnisse zeigt Brom[1]). Besonders sorgfältig ausgeführte Temperaturabhängigkeitsmessungen von Bretscher (8) zeigen bei den verwendeten Lösungsmitteln kleine, aber deutliche Abweichungen der Polarisation für ziemlich komplizierte Moleküle.

So kann man bei Durchsicht der Literatur fast überall Beweise für die Abhängigkeit der Molekularpolarisation vom Lösungsmittel finden. Deshalb schien es uns wünschenswert, für einige Moleküle diese Variation des Dipolmomentes systematisch in möglichst vielen Lösungsmitteln zu untersuchen. Dabei interessierte

1) Leipziger Dissertation.

1). Nicht veröffentlichte eigene Messungen.

besonders, ob und inwieweit sich irgendwelche Gesetzmäßigkeiten zeigen würden. Auch kann der Vergleich der gefundenen Polarisationswerte mit den im gasförmigen Zustand gemessenen vielleicht zu Folgerungen über das innere Feld führen.

## II. Meßmethode und Fehlerbetrachtung.

Da man von vornherein nicht wußte, wie groß die zu suchenden Abweichungen waren, galt es, eine möglichst hohe Meßgenauigkeit zu erreichen. Die folgenden Überlegungen zeigen, daß für sehr verdünnte Lösungen der Fehler wesentlich von der Differenz in DK und Dichte abhängt. Und gerade solche Lösungen sollten zur Vermeidung der Assoziation untersucht werden. So lag es nahe, als Meßmethode eine Differenzmethode, wie sie etwa die Schwebungsmessung darstellt, vorzuziehen.

Nach Festlegung der Meßmethode wollten wir uns zunächst einen Überblick darüber verschaffen, mit welcher Genauigkeit die einzelnen Größen bestimmt werden müssen, damit sich daraus die Molekularpolarisation bis auf wenige Kubikzentimeter genau ergibt. In den bisher durchgeführten Fehlerdiskussionen war meist nur Rücksicht auf die DK genommen worden (9). Es zeigt sich aber, daß bei größeren Genauigkeiten auch die anderen Faktoren eine Rolle spielen können.

Bezeichnen in bekannter Weise $P_{12}$, $P_1$ und $P_2$ die Polarisationen von Lösung, Lösungsmittel und gelöster Substanz, $f_1$ und $f_2$ die bez. Molenbrüche, so gilt nach der Debyeschen Theorie die Mischungsformel

$$P_{12} = f_1 P_1 + f_2 P_2. \qquad (1)$$

Wird für die Lösung die Gültigkeit der Clausius-Mosottischen Hypothese über das innere Feld, d. h. der innere Feldfaktor $\frac{4\pi}{3}$ angenommen, dann berechnen sich $P_1$ und $P_{12}$ als

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1}{\varrho}, \\ P_{12} &= \frac{\varepsilon + \Delta\varepsilon - 1}{\varepsilon + \Delta\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{\varrho + \Delta\varrho}. \end{aligned}\right| \qquad (2)$$

Dabei bedeuten $\varepsilon$ und $\varrho$ DK (= Dielektrizitätskonstante) und Dichte vom Lösungsmittel, $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ und $\varrho + \Delta\varrho$ die entsprechenden Werte der Lösung, ferner $M_1$ und $M_2$ die Molekulargewichte der beiden Substanzen.

Die gesuchte Größe $P_2$ wird also nach (1) und (2) eine Funktion $F(M_1 f_1 M_2 f_2 \varepsilon \varrho \Delta\varepsilon \Delta\varrho)$.

Jeder Ungenauigkeit von einem der Parameter, die in der Funktion $F$ vorkommen, wird ein Fehler $\delta_i P_2$ entsprechen. Der Gesamtfehler $\delta P_2$ der Polarisation ist dann durch die Summe aller Einzelfehler $\delta_i P_2$ gegeben. Betrachten wir der Reihe nach die einzelnen Größen!

Die Untersuchung des Einflusses der ersten vier aufgezählten Faktoren $M_1 f_1 M_2 f_2$ wollen wir zunächst zurückstellen. Ein solches Verfahren ist deshalb gerechtfertigt, weil man diese Größen auch bei höheren Anforderungen verhältnismäßig leicht mit ausreichender Genauigkeit angeben kann. Doch werden wir uns später, besonders im Hinblick auf $M_1$, mit dieser Frage noch einmal beschäftigen müssen.

So bleiben zweierlei Einflüsse übrig: einmal kann ein Fehler $\delta_i P_2$ aus einer gewissen Unkenntnis $\delta\varepsilon$ und $\delta\varrho$ der Werte $\varepsilon$ und $\varrho$ resultieren, ein andermal aus den Ungenauigkeiten $\delta\Delta\varepsilon$ und $\delta\Delta\varrho$ in der Bestimmung von $\Delta\varepsilon$ und $\Delta\varrho$. Eine Rechnung zeigt, daß die eine Ursache einen fast konzentrationsunabhängigen Fehler ergibt, während sich der zweite Einfluß in einer Form

$$\delta P_2 = \text{const}\,(\delta\Delta\varrho + \delta\Delta\varepsilon)\,\frac{1}{f_2}$$

darstellen läßt.

Am einfachsten kann man die Bedeutung dieser Fehlerverhältnisse an einem $P_2$-$f_2$-Diagramm ablesen. Für eine gewisse gegebene Relativgenauigkeit[1]) in $\Delta\varepsilon$ und $\Delta\varrho$ wächst der

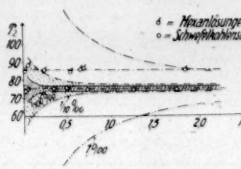



Fig. 1.

Fehler hyperbolisch mit abnehmender Konzentration. Erhöht man die relative Genauigkeit, so ändert sich der „Fehlertrichter" in der in Fig. 1 angedeuteten Weise.

Die Unbestimmtheiten von $\varepsilon$ und $\varrho$ selbst kommen dadurch zum Ausdruck, daß auch bei hohen Konzentrationen, wo der Einfluß der

1) Relativgenauigkeit heißt: $\frac{\varrho + \Delta\varrho}{\varrho}$ $\frac{\varepsilon + \Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ auf $x$ Proz. genau bei absolut exakt bekanntem $\varrho$ und $\varepsilon$.

$\delta\Delta\varepsilon$ und $\delta\Delta\varrho$ sehr gering wird, noch eine endliche Unsicherheit für $P_2$ übrigbleibt, der „Fehlertrichter" eine gewisse Breite hat. Insgesamt zeigt uns dieses Bild schon, daß es nicht genügt, allein die relative Genauigkeit zu erhöhen, um beliebig genaue Werte von $P_2$ zu erhalten. Man muß auch $\varepsilon$ und $\varrho$ genauer kennen. Die größere Relativgenauigkeit bedeutet nur, daß sehr verdünnte Lösungen noch zu einer guten Extrapolation benutzt werden können.

Natürlich lassen sich mit sehr hoher Relativgenauigkeit geringe Differenzen der Polarisation verschiedener Substanzen bestimmen, falls diese im gleichen Lösungsmittel gemessen werden[1]).

Eine quantitative Darstellung für die gesamten Verhältnisse bei Lösungen kann man in folgender Weise leicht erhalten:

Für genügend hohe Verdünnungen werden $\Delta\varepsilon$ und $\Delta\varrho$ lineare Funktionen von $f_2$: $\Delta\varepsilon = a \cdot f_2 + \cdots$, $\Delta\varrho = b \cdot f_2 + \cdots$. (Höhere Potenzen von $f_2$ kommen bei der weiteren Rechnung ohnehin in Wegfall.)[2]) Setzt man diese Werte für $\Delta\varepsilon$ und $\Delta\varrho$ in (2) ein und entwickelt nach Potenzen von $f_2$, so folgt mittels (1) für $P_2$ der Wert

$$P_2(f_2) = P_1\left[\left(\frac{M_2}{M_1} + \frac{3}{\varepsilon^2+\varepsilon-2}a - \frac{b}{\varrho}\right) + f_2 \cdot \text{const} + f_2^2 \cdots\right].$$

Die extrapolierte Polarisation ${}_\infty P_2$ ergibt sich damit als

$${}_\infty P_2 = P_2(0) = P_1\left[\frac{M_2}{M_1} + \frac{3a}{\varepsilon^2+\varepsilon-2} - \frac{b}{\varrho}\right]. \quad (3)$$

Diese Formel zeigt in übersichtlicher Weise, in welcher Abhängigkeit vom Lösungsmittel der $P_2$-Wert steht und wie er sich aus den Differenzmessungen der Dichte und DK berechnet. $a$ und $b$ stellen dabei die Neigungen der Tangenten $\left(\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta\varepsilon}{f_2}\right)$ im Punkte $f_2 = 0$ und die Kurven $\Delta\varepsilon$-$f_2$ und $\Delta\varrho$-$f_2$ dar.

Sind $\delta a$ und $\delta b$ die Unsicherheiten der beiden Neigungsgrößen, so läßt sich aus (3) der prozentuale Fehler in $P_2$ errechnen:

$$\frac{\delta P_2}{P_2} = \frac{\frac{3}{\varepsilon^2+\varepsilon-2}\delta a + \frac{1}{\varrho}\delta b}{P_2} \sim \text{const}\,(\delta a + \delta b). \quad (4)$$

Er ist wiederum proportional der Summe der Ungenauigkeiten von Dichte und DK. Auch wächst er hyperbolisch mit sinkender Konzentration; denn erlaubt die Apparatur eine bestimmte Relativgenauigkeit in $\Delta\varepsilon$, so können

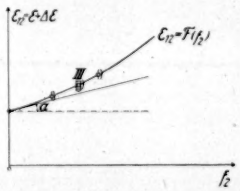



Fig. 2.

die Meßwerte die $\varepsilon_{12}$-$f_2$-Kurve nur bis auf eine den Klammern (s. Fig. 2!) entsprechende Breite definieren. Nimmt man also Punkte der Kurve nahe $f_2 = 0$, so schwankt die daraus bestimmte Tangentenrichtung sehr stark (große $\delta a$). Für Punkte höherer Konzentration wird der Fehler $\delta a$ rasch kleiner ($\sim 1/f_2$). Dafür aber läuft man Gefahr, falls die Kurve gekrümmt ist, die Sekanten- statt der Tangentenrichtung zu erhalten: Es bleibt also die Schwierigkeit der Extrapolation in der alten Weise bestehen.

Was liefert dann aber die Darstellung (3) Neues? Sie zeigt erstens das vollkommen gleichartige Eingehen der DK- und Dichteänderungen. Bei genügend hoher Genauigkeit in $\Delta\varepsilon$ und auch bei Substanzen mit kleinem Moment kann es vorkommen, daß die Fehler der Dichtebestimmung den größeren Einfluß auf $P_2$ haben. Es ist z. B. schwierig, das spezifische Gewicht der Lösung einer festen Substanz in Schwefelkohlenstoff genauer als auf $^1/_{10}$ % zu bestimmen. Auch muß man achtgeben auf eventuelle Anomalien, ähnlich der von Alkohol-Wasser-Gemischen.

[1]) So betont z. B. Tiganik in seiner Arbeit über die Benzolfrage (10), daß er viele schon gemessene Momente erneut bestimmt hat, um für die Diskussion ein einheitliches Material zu erhalten. Unter Umständen kann nämlich schon bei verschiedenen Lösungsmittelproben der $\varepsilon$, $\varrho$-Fehler Bedeutung gewinnen, wie z. B. bei Hexan oder Zyklohexan, wo der chemische Reinheitsgrad nicht leicht hoch genug garantiert werden kann (s. auch Tabelle II).

[2]) Eine solche Rechnung wurde zuerst von G. Hedestrand (11) durchgeführt. Die hier gegebene unterscheidet sich von der Hedestrands in der Form der für ${}_\infty P_2$ gewonnenen Gleichung. Der lineare Ansatz ist berechtigt; denn in vielen Arbeiten, und auch hier, wurde gefunden, daß oft bis zu ziemlich hohen Konzentrationen sich die DK linear mit $f_2$ ändert (12).

Weiterhin zeigt sich, daß bei gewissen Substanzen mit sehr hohem Moment noch Messungen bei außerordentlich geringen Konzentrationen Wert haben können. Bei großen Polarisationen nimmt nämlich der Nenner von (4) große Werte an. Mithin sinkt, trotzdem $\delta a$ konstant bleibt, der prozentuale Fehler. Auf diese Art wurde z. B. die Messung des schwerlöslichen $p$-Nitranilins in Hexan möglich. Oft wird auch die Reproduzierbarkeit für geringe DK-Unterschiede viel besser, als es der normalen Meßgenauigkeit entspricht. Schließlich werden bei dieser Art Extrapolation, im Gegensatz zu den $P_2$-$f_2$-Diagrammen, auch die Lösungsmitteldaten als weiterer Punkt zur Festlegung der Extrapolationskurven benutzt, so wie das bei dem von Weißberger und Sängewald (loc. cit.) angegebenem $P_{12}$-$f_2$-Verfahren der Fall ist.

Weiterhin lassen sich nun die Fehler, die von der ungenügenden Kenntnis der Dichte und DK des Lösungsmittels herrühren, in einfacher Weise abschätzen. Die Gleichungen lauten

$$\left.\begin{aligned} \frac{\delta_1 P_2}{P_2} &= \left(1 - \frac{b}{\varrho}\cdot\frac{P_1}{P_2}\right)\frac{\delta\varrho}{\varrho}; \\ \frac{\delta_1 P_2}{P_2} &= \frac{1}{\varepsilon+2}\left[3 + (2\varepsilon+1)\,a\,\frac{P_1}{P_2}\right]\frac{\delta\varepsilon}{\varepsilon-1}. \end{aligned}\right| \quad (5)$$

Im wesentlichen sind die prozentualen Fehler von $P_2$ gleicher Größenordnung wie die prozentualen Fehler von $\varrho$ und $\varepsilon - 1$. Doch hängen die Proportionalitätskonstanten von den speziellen Verhältnissen ab, und zwar in dem Sinne, daß wieder Substanzen mit hohem Moment günstige Bedingungen zeigen. Im allgemeinen ergibt eine Unkenntnis von $\varepsilon$ und $\varrho$ auf 1 ‰ bzw. 0,1 ‰ im ungünstigsten Falle eine Unsicherheit in $P_2$ von zusammen $^3/_4$ Prozent. (Für Chlorbenzol immerhin $\pm\,^3/_4$ cm³.)[1])

Zum Schluß möchte ich noch einmal auf den bisher unbeachtet gelassenen Einfluß von $f_1 f_2 M_1 M_2$ zurückkommen. Die Auswirkung einer falschen Annahme von $f_2$ (für $f_1$ gilt bekanntlich $f_1 = 1 - f_2$) erfolgt in $P_2$ nur durch die Bestimmung der $a$ und $b$. Das Diagramm $\varepsilon_{12}$-$f_2$ (Fig. 2) zeigt, wie man sie durch Annahme eines „Kästchens" statt der Klammer um den Meßpunkt abschätzt (Punkt III). Bedeutung hat dieser Fehler nur für sehr geringe Konzentrationen und für Lösungen wie z. B. $CS_2$ — fester Stoff, bei denen das Einfüllen in den Flüssigkeitskondensator schon Konzentrationsänderungen hervorbringen kann.

Während das Molekulargewicht des gelösten Stoffes stets gut genug bekannt ist, kann der Wert $M_1$ für das Lösungsmittel sehr unsicher sein. So ergab eine Nachprüfung für eine Hexanprobe statt des theoretischen Betrages 86,108 die Zahl $89{,}4 \pm 0{,}1$[1]). Da die Formel (3) den Einfluß dieser Größe $M_1$ nicht nur direkt, sondern auch implizit in $P_1$ und in $a$ und $b$ über die Konzentration hinweg enthält, gestattet diese Gleichung keine Abschätzung des Fehlers. Führt man die Polarisierbarkeiten und die im Kubikzentimeter enthaltenen Anzahlen der miteinander gemischten Moleküle ein, so läßt sich eine Formel angeben, die auch bei völliger Unkenntnis von $M_1$ erlaubt, $P_2$ auszurechnen (13). Sie lautet:

$$P_2 = \left(\frac{\varepsilon + \Delta\varepsilon - 1}{\varepsilon + \Delta\varepsilon + 2} V_{12} - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} V_1\right)\frac{1}{n_2}. \quad (6)$$

Dabei sind $V_{12}$ und $V_1$ die Volumina von Lösung und Lösungsmittel, $n_2$ die Anzahl der Mole der gelösten Substanz. Die mit dieser Formel ausgewerteten Hexanmessungen zeigen volle Übereinstimmung mit den nach der anderen Berechnungsart gewonnenen Ergebnissen. Es wird also in (3) die Änderung des Wertes $M_2/M_1$ durch die Änderung der Größen $a$, $b$ und $P_1$ kompensiert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Fehler im wesentlichen von den Ungenauigkeiten in $\Delta\varepsilon$ und $\Delta\varrho$ und der Unkenntnis von Dichte und DK des Lösungsmittels abhängt. Das Molekulargewicht des Lösungsmittels spielt dabei keine wichtige Rolle[2]). Dabei hat eine hohe relative Genauigkeit nur zur Folge, daß man auch mit sehr verdünnten Lösungen gute Extrapolationswerte erhält. Man kann dadurch Assoziationen weitgehend vermeiden.

Beträgt die Variation der Molekularpolarisation einer Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln einige Kubikzentimeter, so muß man Dichte und DK auf 0,1 ‰ bzw. 1 ‰ kennen. Bei einer Relativgenauigkeit von wenigstens 0,1 ‰ in $\varepsilon$ kann man dann Lösungen bis zu

1) In der Literatur werden oft Polarisationswerte auf die zweite Dezimale angegeben. Nach dieser Rechnung scheint es mir nicht verwunderlich, wenn sich im allgemeinen keine bessere Übereinstimmung als auf einige Kubikzentimeter erreichen läßt.

1) Diese Zahl wurde als Mittel aus einer mehrfachen Bestimmung der Dampfdichte nach Dumas erhalten.

2) Demnach sind Flüssigkeiten wie Hexan oder Paraffin gegenüber so reinen einheitlichen Substanzen wie $CCl_4$ nicht benachteiligt. Eine genauere Diskussion dieser Frage siehe später S. 709.

$^1/_2$ Mol-$^0/_{00}$ untersuchen. Das schienen uns die Forderungen zu sein, die wir an die zu bauende Apparatur stellen mußten.

## III. Apparatur.

### a) Allgemeines. Schaltung und Aufbau.

Die wesentlichen Grundzüge der aufgestellten Apparatur sind schon in einer früheren Veröffentlichung mitgeteilt worden (14).

Nur einige Bemerkungen seien hinzugefügt! Die Konstanz der Meßfrequenz ($\sim 10^6$ Hertz) war im allgemeinen $\pm\,^1/_2$ Hertz pro Stunde. Beim Zusammenbau aller Teile wurde sorgfältig auf mechanische Stabilität geachtet. Alle Verbindungen, mit Ausnahme der Schaltkontakte, sind gelötet. Jeder Sender ist für sich in einen mit Kupferblech beschlagenen Holzkasten stabil eingebaut. Die Kästen, zusammen mit den Kontroll- und Abgleichskondensatoren, sowie der Verstärker sind auf einem Tisch fest montiert und mit einem Eisenblechkasten überbaut. Dieser bewirkt neben der elektrostatischen Abschirmung zugleich, daß die Luft, die das Dielektrikum der eben erwähnten Einstellkondensatoren bildet, während der Messung konstant bleibt. (Ähnliche Schwierigkeiten vgl. auch Bretscher, loc. cit.) Die Meßkondensatoren, die für sich elektrostatisch geschützt sind, stehen vor dem Blechkasten, der Flüssigkeitskondensator in einem Thermostaten daneben. Dieser läßt sich durch einen elektrostatisch abgeschirmten Schalter mit dem einen Schwingkreis verbinden und wieder trennen. Die in der Apparatur benutzten Schalter sind Steckerschalter von einer Bauart, welche in der früheren Arbeit beschrieben wurde. Schalter, Rührvorrichtungen sind so angebracht, daß Sendertisch und Flüssigkeitskondensator erschütterungsfrei bleiben.

Der Flüssigkeitskondensator war neu konstruiert worden. Er besitzt feste Kapazität. So gestattet er nur Relativmessungen der DK. Deshalb muß die DK des Lösungsmittels als bekannt vorausgesetzt werden. Weiter muß man auch die Eichkurve des Flüssigkeitskondensators kennen. Ändert sich im gesamten benutzten Bereich die Kapazität proportional der DK, so gilt für die DK-Differenz die Formel:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Delta C}{\Delta C_0}(\varepsilon - \varepsilon_0). \qquad (7)$$

Dabei bedeutet $\Delta C$ die Kapazitätsdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittelfüllung, $\Delta C_0$ diejenige zwischen Lösungsmittel- und Luftfüllung, $\varepsilon$ und $\varepsilon_0$ die DK von Lösungsmittel und Luft[1]).

Außerdem folgt aus der Gleichung für $\Delta\varepsilon$, daß bei einer bestimmten geforderten Genauigkeit für die DK die beiden Kapazitätsdifferenzen, die große $\Delta C_0$ und die kleine $\Delta C$, nur prozentual gleich gut bekannt zu sein brauchen. Das führt zu dem von Bretscher (15) zum erstenmal benutzten Verfahren, die große Differenz mit einem gröberen, dem Stufenkondensator, die geringe mit einem kleinen Präzisionskondensator zu messen[1]).

Bekanntlich spielen bei solchen Messungen nicht nur die DK, sondern auch die Leitfähigkeiten der untersuchten Lösungen eine Rolle: die Einstellung auf den gleichen Schwebungston bedeutet, daß die Frequenz des Meßkreises für die beiden Schalterstellungen dieselbe ist. In die Gleichung für die Eigenfrequenz eines Schwingkreises geht auch der Widerstand ein. Er bedingt neben der Dämpfung eine Frequenzänderung. Also nur, wenn der Ohmsche Widerstand des Flüssigkeitskondensators sich nicht mit der Füllung ändert, wird die wahre Kapazitätsdifferenz durch die Ablesung der Meßkondensatoren gegeben. Die Berechnung eines Beispiels, bei dem für die Flüssigkeit eine Leitfähigkeitsänderung von 0 auf $10^{-7}\ \Omega^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$ angenommen wird, also die Änderung des Ohmschen Widerstandes des Flüssigkeitskondensators etwa von $\infty$ bis 10000 $\Omega$ beträgt, zeigt, daß sich dabei erst ein Fehler von 0,01 $^0/_{00}$ in der DK ergibt. Diese rechnerische Abschätzung wurde noch durch Versuche bestätigt.

In gleicher Weise wurde auch der Einfluß auf die Meßgenauigkeit für $\varepsilon$ untersucht, der von einer Änderung des Widerstandes in einer Kondensatorzuleitung herrührt. Dabei kann erstens der Verbindungsdraht etwa zwischen Flüssigkeitskondensator und Schalter während einer ganzen Messung einen hohen (1 $\Omega$) oder einen niedrigen Widerstandswert (0,1 $\Omega$) haben, zweitens aber können für jede Ablesung die Übergangswiderstände im Schalter etwas geändert sein.

Die Formeln zeigen, daß im ersten Falle der prozentuale Fehler $x$ in $\varepsilon$ von der Größenordnung $c^2R^2\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon-1}$ wird. ($c$ = Lichtgeschwindigkeit, $R$ = elektrostatisch gemessener Widerstand.) Das gibt für $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon-1} = 0{,}1$ $x \sim 0{,}1$ $^0/_{00}$. (NB.: In dem oben besprochenen Falle der Leitfähigkeitsänderung der untersuchten Lösung gilt: $x \sim 1/R^2c_2$ [dabei $R \sim 10000\ \Omega$].) Wechselt aber der Übergangswiderstand des Schaltkontaktes von Ablesung zu Ablesung, so gilt: $x \sim c^2\,(\delta R)^2 = 0{,}1$ $^0/_{00}$ mit $\delta R = 0{,}1\ \Omega$. Es muß also der Schalter nicht nur kapazitiv definierte, sondern auch immer gleich gutleitende Kontakte geben. Die Erfahrung bei der Messung bestätigt diese Abschätzung. Dabei ist schon der Umstand beachtet, daß für Hochfrequenz selbst bei einem unendlich schlechtleitenden Schaltkontakt noch eine große kapazitive Anschaltung besteht.

Es ist damit gezeigt, daß diese Art Schaltung, die Substitutionsmethode, bei der Flüssigkeits- und Meßkondensator durch den Schalter

1) Die Formel (7) gilt nur so lange, als die Zuleitungskapazität bei leerem und gefülltem Kondensator denselben Wert hat. Auf diese Bedingung war bei der Konstruktion besonders zu achten.

1) Die Anordnung der Kapazitäten und die Ausführung der Messung bleibt die in der früheren Arbeit beschriebene.

ausgetauscht werden, zu ebenso exakten Ergebnissen führen muß, wie die andere übliche Anordnung, bei der Flüssigkeits- und Meßkondensator parallel liegen. Bei dieser zweiten Schaltungsart wird bekanntlich der Schwebungston dadurch wiederhergestellt, daß man die Kapazität des Meßkondensators um soviel verringert, als der Flüssigkeitskondensator durch die Füllung an Kapazität gewinnt. Das zuerst erwähnte und in dieser Arbeit verwendete Verfahren hat dabei den Vorteil, daß die Frequenzkonstanz der Apparatur nur für den Augenblick der Umschaltung und Ablesung gebraucht wird, während sie sich sonst über die gesamte Meßzeit erstrecken muß[1]).

### b) Meßkondensatoren.

Die kleinere, stetig veränderliche Kapazität ist ein Wulfscher Zylinderkondensator von Leybold mit 25 cm Kapazität.

Eine nähere Nachprüfung der Eichkurve dieses Kondensators ergab folgendes Bild: Die Linearität ist nur mit einer Genauigkeit von etwa 0,1 Proz. erfüllt. Bei der gewünschten Fehlergrenze von 0,01 Proz. muß man also Einzelheiten in der Eichkurve beachten.

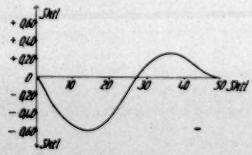



Fig. 3.

Ordinate = Korrektionswert in Skalenteilen, der zu einer von Skalenteil 0 an gezählten Ablesung hinzuzufügen ist, um die wahre Kapazitätsänderung in Skalenteilen zu erhalten.

Zunächst zeigt sich für die Kapazitätswerte der einzelnen Skalenteile ein geringer Gang, der in der Fig. 3 dargestellt ist. Außerdem aber findet innerhalb der einzelnen Spindeldrehung eine Variation von einem für alle Skalenteile ähnlichen Charakter statt. Diese ist durch ein geringfügiges Schlagen der beiden relativ zueinander verschiebbaren Zylinder bedingt, wie das Wachsen dieser Korrektur für höhere Skalenteile andeutet (vgl. Fig. 4!)[1]).

Alle diese Korrekturen sind klein. Die Eichkurven lassen sich bei wiederholter Messung zu ganz verschiedenen Zeiten vollkommen exakt reproduzieren. Schließlich kann man fast immer den bei der Messung benutzten Bereich des Kondensators in den linearsten Teil der Skala verlegen. So läßt sich tatsächlich, falls die sonstigen

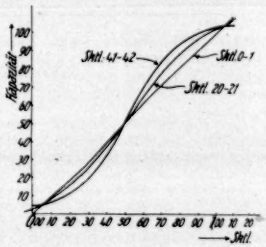



Fig. 4.

Verhältnisse der Apparatur es gestatten, die Kapazität auf 0,005 Skalenteile relativ bestimmen.

Der Stufenkondensator ist im Institut angefertigt worden. Er ist nur unstetig veränderlich und dient, zusammen mit dem Zylinderkondensator, zur Bestimmung der großen Kapazitätsdifferenzen.

Er besteht aus einem mit Quarz isolierten, zentrisch zusammengeschraubten Plattensystem, das sechs Stufen bildet. Jede Stufe besitzt etwa 21 cm Kapazität, von denen etwa 20 Proz. den zugehörigen Schaltern zuzuschreiben sind. Das Plattensystem wird von einem inneren Ring umschlossen, auf dem zugleich die Schalter zum Zu- und Abschalten montiert sind. Diese müssen sehr exakt arbeiten, da sich alle durch sie entstehenden Fehler addieren können. Ihre Konstruktion ist wie bei allen in der Apparatur verwendeten Schaltern die in der früheren Arbeit beschriebene. Die Stifte sind numeriert und werden in definierter Lage eingesteckt. Außerdem wurden die Stufen nur in bestimmter Reihenfolge benutzt und geeicht. Das ganze wird von einem weiteren Schutzring umfaßt und ist mit Trockennäpfen und bernsteinisolierter Zuführung versehen. Es konnten während der Meßzeit nie unstetige Änderungen in den Kapazitätswerten der Stufen festgestellt werden.

1) Die Werte in der letzten Kolumne von Tabelle Ia sind zum Vergleich auf diese zweite Art gemessen worden.

1) Zur Kalibrierung wurde die bekannte Methode der Zu- und Abschaltung einer kleinen Kapazität benutzt, wie sie im Kohlrausch beschrieben ist (16). Die Zu- und Abschaltung, sowie die Größe der Kapazität mußten sehr gut definiert sein; denn die Eichkurve wurde zum Teil in Stufen von nur 0,04 cm abgetastet.

Alle Stufen wurden unter Beachtung der Eichkurven in Einheiten des Wulfkondensators ausgedrückt. Mit diesen Werten ergaben sich dann aus den übrigen Ablesungen die Gesamtzahlen, die unter Benutzung von Formel (7) zu den DK-Werten führten.

### c) Der Flüssigkeitskondensator.

Der Flüssigkeitskondensator wurde komplizierter gebaut, als es für die durchgeführten Untersuchungen nötig war. Die Apparatur sollte auch Temperaturabhängigkeitsmessungen mit gleicher Genauigkeit in der DK ermöglichen. So mußte der Kondensator weitere Bedingungen erfüllen, die seine Konstruktion gegenüber einem nur für eine Temperatur verwendeten wesentlich komplizierten.

Der Kondensator besteht aus zwei Teilen, dem äußeren Mantel und dem eigentlichen System. Das Mantelgefäß wird deshalb nicht zugleich als Kondensatorbelag benutzt, weil bei tiefen Temperaturen infolge ungleicher Abkühlung starke mechanische Beanspruchungen möglich sind, die zu Änderungen der Kapazität führen können.

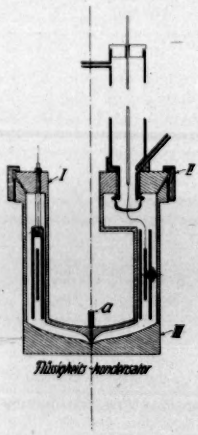



Fig. 5.

Das eigentliche Kondensatorsystem ist aus drei Ringen zusammengesetzt. Der mittlere Teil wird in einer Dreipunktlagerung, isoliert durch drei sehr kleine Quarzscheiben, vom äußeren gehalten. Der innere Zylinder ist mit Messingklötzchen an den äußeren angeschraubt. Dabei ist der mittlere Zylinder als zweiter Belag dieses Kondensators wesentlich kürzer gehalten als die beiden anderen Ringe. Die mechanische Stabilität des Systems ist sehr groß. Nach schroffster Abkühlung durch Eintauchen in flüssige Luft blieb die frühere Kapazität auf 0,001 Proz. erhalten.

Dieses System von etwa 100 cm Kapazität wurde in einen Metallmantel eingebaut, Metall, um einen raschen Temperaturausgleich zu erreichen. Es sitzt etwa darinnen wie ein Ringsystem im luftleeren inneren Raume eines Dewargefäßes, und zwar frei zwischen den Wänden an drei von oben herabreichenden Stützen aufgehängt. Aus den verschiedenen Schraffierungen in der Fig. 5 mag man erkennen, daß der Mantel aus mehreren Teilen besteht, der Innenwand mit dem Deckel (I) und der mit einem Konus angeschliffenen, durch die Überwurfmutter (II) gehaltenen Außenhülle (III). Es zeigte sich, und dies gilt zugleich für alle anderen Einführungen mit Ausnahme von ein paar sehr kleinen Konussen, daß trotz sorgsamsten Einschleifens die Verschraubungen nicht dicht gegen Flüssigkeiten wie Hexan zu bekommen waren. So blieb nur übrig, die Dichtung unter Zuhilfenahme von Gelatine zu erreichen.

Eine Gefährdung der sonst sorgfältig beachteten chemischen Sauberkeit — alle inneren Teile des aus Messing gebauten Kondensators sind dick vergoldet worden, die Zuführungen bestehen aus Platin — schien deshalb nicht einzutreten, da die Dichtungsstellen den Lösungen eine nur sehr kleine Fläche bieten und da außerdem Gelatine organischen Substanzen gegenüber sehr inaktiv ist[1]).

Es münden in den Deckel des Kondensators eine Reihe Durchführungen ein. Eine davon ist das Einfüllrohr für die Flüssigkeiten. Um allen „Füllhöhenschwierigkeiten" zu entgehen, sollte der Kondensator bis zum Überlauf gefüllt werden. Dann kann nämlich die Flüssigkeit in dem metallenen Einfüllrohr beliebig hoch stehen, ohne daß der gemessene DK-Wert beeinflußt wird. Um der verschiedenen thermischen Ausdehnung von Flüssigkeit und Metall bei Messungen mit tiefer Temperatur gerecht zu werden, bekam das Steigrohr noch ein Ausdehnungsgefäß. Ein dünnes Röhrchen gestattet das Entweichen der beim Umfüllen verdrängten Luft.

Entsprechend der Art der Füllung mußte die isolierte Durchführung zum inneren Belag konstruiert werden. Sie sollte dicht gegen die Flüssigkeiten halten, Temperaturbeanspruchungen gewachsen sein und außerdem möglichst geringe Kapazität haben. Insbesondere sollte, um eine möglichst lineare Eichkurve des Flüssigkeitskondensators zu erreichen, der Verlauf der Kraftlinien nicht mit der DK variieren. In Fig. 5 ist die Konstruktion dieser Zuleitung angedeutet. Die Umhüllung mit einem Rohr war für die Messungen bei tiefen Temperaturen unbedingt notwendig. Der Zustrom an trockener Luft verhindert Reifbildung, die sonst die Kapazität der Zuleitung ändert.

Zur Leerung des Kondensators dient ein Rohr, das am untersten Ende des Mantelgefäßes ansetzt (*a*, Fig. 5). Die Flüssigkeit wird durch Druckluft zum Ausfließen gebracht. Die Zuführung dieser Druckluft erfolgt durch ein System von vier symmetrisch verteilten Zuleitungsrohren. Dadurch wird der Luftstrom, der gleichzeitig zum Trocknen des Kondensators dient, möglichst gleichmäßig über den ganzen Querschnitt verteilt. Die zum Ausblasen benötigte Luft mußte, besonders bei den

1) Übrigens wurden wegen der noch größeren Dichtungsschwierigkeiten die für den thermischen Ausgleich noch viel günstigere „Tauchsieder"form nach Smyth (17) verworfen.

mit tiefen Temperaturen ausgeführten Messungen, sehr gut trocken sein.

Der Flüssigkeitskondensator ist in ein Thermostatensystem eingebaut. Er befindet sich in einem ziemlich eng anschließenden Kupfergefäß, das mit Toluol als Badflüssigkeit gefüllt wird. Dieses steht in dem eigentlichen Wasserthermostaten, der mit der üblichen elektrisch regulierten Heizung versehen ist. (Diese Anordnung wegen der Gelatinedichtung!)

Für beide Thermostaten sind außerdem Rührer vorgesehen, außen ein gewöhnlicher Schraubenflügelrührer, innen eine kleine Zahnradpumpe, die das Toluol außerhalb des Flüssigkeitskondensators aufsaugt und in die mittlere Höhlung hineinstößt. Eine sehr genaue absolute Kenntnis der Temperatur des Thermostaten ist nicht notwendig. Die Polarisationen ändern sich durchschnittlich nur um 0,3 Proz. pro Grad. Deshalb erfolgte die absolute Temperaturbestimmung genügend genau mit einem geprüften, auf 0,1° C geteilten Thermometer. Dabei mußten aber DK- und Dichtebestimmungen immer im gleichen Thermostaten stattfinden und die Temperaturschwankungen des Thermostaten sehr gering sein. Sie waren kleiner als 0,02° C und etwaige Temperaturgefälle nur ebenso groß, wie eine Nachprüfung mit einem Beckmannthermometer ergab. Zwei Thermoelementpaare gestatteten eine Temperaturkontrolle. Insbesondere war für diesen Zweck in den Flüssigkeitskondensator, zwischen die beiden Außenringe des Systems hinabreichend, noch ein Thermoelement eingebaut worden.

Gemäß den Temperaturkoeffizienten der benutzten Lösungsmittel kann man abschätzen, daß die erreichte Temperaturkonstanz genügt:

$$\Delta\varepsilon = \Delta t \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = 0{,}02 \cdot (-0{,}00198) \sim 0{,}00004,$$

also $\sim 0{,}02$ ‰ durch Temperaturschwankung verursachte Änderung in $\varepsilon$, berechnet für Benzol (18).

Immerhin mußte auch bei einer Meßtemperatur von 20° C oft mehr als eine halbe Stunde auf Temperaturangleichung gewartet werden.

Bei Temperaturen von $-80$° C sind schon brauchbare Probemessungen mit einem Äther-Kohlensäurethermostaten ausgeführt worden.

### d) Eichkurve.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die in der eben beschriebenen Weise gebaute Apparatur reproduzierbare Messungen der gewünschten Genauigkeit lieferte, war es noch nötig, die Eichkurve des Flüssigkeitskondensators einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Es handelt sich dabei um die Frage: Ist im gesamten benutzten DK-Bereich die Änderung der Kapazität der Änderung der DK proportional, bzw. welche Abweichungen existieren davon?

Diese Untersuchung ist stets dann notwendig, wenn man nicht nur eine Anzahl von Substanzen im gleichen Lösungsmittel messen und relativ zueinander betrachten will[1]), sondern über den Absolutwert der Polarisation in den verschiedenen Lösungsmitteln Genaueres wissen möchte.

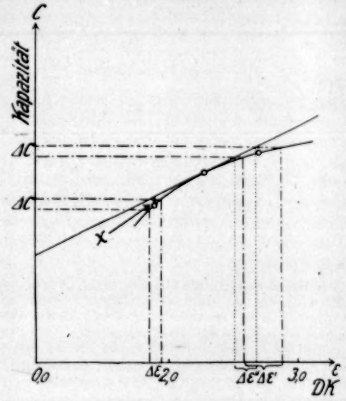



Fig. 6.

Besonders wichtig aber wird die Kenntnis der Eichkurve dann, wenn man mit Flüssigkeiten von sehr verschiedenen DK arbeiten muß. Man kann sich diesen Sachverhalt leicht an Hand von Fig. 6 überlegen[2]).

Unglücklicherweise können schon sehr geringe Krümmungen der Kurve Abweichungen der $P_2$-Werte bedingen, die der ganzen Größenordnung des gesuchten Effektes entsprechen. So genügt es schon, die experimentell gefundene Variation von $P_2$ zu erklären, wenn die in der Fig. 6 mit $x$ bezeichnete Strecke nur 3 ‰ der zugehörigen Ordinate ausmacht. Man muß deshalb den Kondensator mit Flüssigkeiten prüfen, deren DK mindestens auf $^1/_2$ ‰ genau bekannt ist. Leider gibt es außer für Benzol (18) keine genügend guten Absolutmessungen von reinen Flüssigkeiten. Die für Lösungen gefundenen Werte anderer Autoren zu benutzen, schien uns zu ungenau. So blieb nur ein Weg übrig: man konstruiert einen festen Kondensator, der nach bestmöglichem Wissen eine streng lineare Eichkurve haben soll, und mißt

1) Dies ist für die Diskussion strukturchemischer Fragen meist der Fall.

2) Bei der gezeichneten Eichkurve würde man, falls man diese nicht beachtet, für Hexanlösungen einen zu hohen, für Schwefelkohlenstofflösungen einen zu niedrigen Wert für die Polarisation errechnen.

mit diesem relativ. Zur Festlegung der geradlinigen Kurve dienen die DK-Werte von Luft und Benzol. Die Punkte für Hexan und Schwefelkohlenstoff lassen sich mit diesem Kondensator bestimmen. Falls der Flüssigkeitskondensator auch eine lineare Eichkurve besitzt, müssen die mit ihm gewonnenen Messungen zu gleichen Ergebnissen führen. Die Tabelle I zeigt die gefundenen Werte. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Tabelle I.

| Substanz | $\varepsilon$-Werte, gefunden mit dem Meß-kondensator | Eich-kondensator | Datum |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{14}$ . . . | 1,9120 | 1,9130 | 13. 7. 1932 |
| $CS_2$ . . . . | 2,6400 | 2,6385 | |
| $C_6H_{14}$ . . . | 1,9123 | 1,9118 | 19. 7. 1932 |
| $CS_2$ . . . . | 2,6377 | 2,6397 | |

Tabelle Ia.

| Substanz | Veränderlicher Kondensator | Austauschmethode | Parallelmethode |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{14}$ . . . | 1,9166 | 1,9132 | 1,9108 |
| $CS_2$ . . . . | 2,6427 | 2,6420 | 2,6465 |
| | | | 12. 12. 1932 |

Die Zahlen der ersten Kolumne sind von Herrn Dr. Sängewald an einer Apparatur mit einem Flüssigkeitskondensator variabler Kapazität gemessen worden[1]) (Fehler: ~ 0,2 Proz.). Die zweite Kolumne enthält die mit meiner Apparatur gewonnenen Ergebnisse nach der stets gebrauchten Substitutionsschaltung. In Kolumne drei sind die Werte eingetragen, wie sie sich mit der sonst üblichen Parallelschaltung von Meß- und Flüssigkeitskondensatoren ergeben.

Bei der Konstruktion des zur Eichung verwendeten Kondensators leiteten uns die folgenden Überlegungen:

Die Kapazität, definiert als das Verhältnis von Elektrizitätsmenge zu Potential, hängt bekanntlich von der Verteilung der Elektrizität, d. h. von dem Verlauf der Kraftlinien ab. Sorgt man dafür, daß sich nach dem Einfüllen der Flüssigkeit die Feldverteilung nicht geändert hat, so müssen Kapazität und DK einander proportional sein. Diese Bedingung ist im allgemeinen erfüllt, wenn die Kraftlinien an keiner Stelle mehr als ein Dielektrikum durchsetzen. Es sollten mithin in dem mit Flüssigkeit gefüllten Teil des Kondensators keine Isolationsstützen zwischen den Belagen bestehen. An der Grenze zwischen Flüssigkeit und Luft müssen die Kraftlinien der Oberfläche parallel laufen. Wie das alles erreicht wurde, zeigt am besten die Fig. 7.

Fig. 7.

Eine genügend definierte Füllhöhe wurde durch Absaugen mit einer besonders gebogenen Glaspipette erreicht. Der Kondensator blieb während der ganzen Meßserie eingebaut. Jeder Punkt wurde mehrfach festgelegt und zur Kontrolle mit zwei um 4 cm verschiedenen Füllhöhen gemessen. Erschütterungen, die zu einer Verlagerung des mechanisch recht ungünstigen Systems hätten führen können, wurden vermieden und hätten sich auch in den Resultaten zeigen müssen. Die gesamten Messungen fanden nachts bei vollkommener Stille statt. Die Kapazität der Zuleitung, die sich möglicherweise entsprechend den DK-Werten der Flüssigkeitsdämpfe ändern konnte, durfte für eine DK-Fehlergrenze von $^1/_2\,^0/_{00}$ als konstant betrachtet werden, da infolge des großen Abstandes nur ein sehr geringer Bruchteil der Kondensatorkapazität in jener Zuführung liegt.

Die Tabelle I zeigt, daß auch der Flüssigkeitskondensator genügend linear ist. Die Unsicherheit für $\varepsilon = 1{,}9$ und $\varepsilon = 2{,}7$ macht sich in den in späteren Tabellen angezeigten höheren Fehlergrenzen für Hexan und Schwefelkohlenstoff geltend. Doch wirkt sich der durch die Eichkurve bedingte Fehler bei allen Substanzen im gleichen Sinne und im prozentual gleichen Betrage aus, so daß die in der Diskussion gezogenen Folgerungen nicht beeinflußt werden. Zudem ist er viel kleiner als der gefundene Effekt.

### e) Dichten und Brechungsexponenten.

Die Dichten wurden mit einfachen 25 $cm^3$ fassenden Pyknometern bestimmt, die zur Temperaturangleichung etwa $^3/_4$ Stunde im selben Thermostaten hingen. Die Genauigkeit war meist 0,01 $^0/_{00}$, für die Schwefelkohlenstofflösungen

[1]) Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Dr. Sängewald für die bereitwilligen Messungen dieser DK-Werte mit seiner Apparatur herzlich danken.

war sie wegen der Verdunstungsschwierigkeiten geringer (0,1 ‰).

Die Brechungsexponenten wurden mit einem heizbaren Abbeschen Refraktometer auf eine Einheit in der vierten Dezimale bestimmt. Nur die konzentrierteren Lösungen (ein bis einige Mol-Proz.) gaben sichere Werte. Genauere Messungen lassen sich mit einem Interferenzrefraktometer erreichen. Sie sind inzwischen in einigen Fällen erfolgt und haben, wie zu erwarten war, nichts anderes ergeben[1]).

Die Konzentrationen wurden durch einfaches Zusammenwägen hergestellt. Bei besonders leicht verdunstenden Substanzen und bei den außerordentlich großen Verdünnungen mußten besondere Mittel angewendet werden (Einschmelzen der zu lösenden Substanzmenge in kleine Glaskölbchen), um die Konzentration genügend genau zu kennen. Änderungen der Konzentrationen beim Einfüllen ließen sich leicht durch geeignete Lösungsgefäße vermeiden.

## IV. Lösungsmittel und Substanzen.

Hexan wurde von Kahlbaum bezogen, über $P_2O_5$ getrocknet, destilliert ($Kp_{760} = 67° C \pm 2°$). Dieses Petroleumhexan ist zwar sicher dipollos, doch enthält es auch andere Kohlenwasserstoffe als Hexane und Substanzen, die Brom entfärben. Das Molekulargewicht beträgt bei der dritten Lieferung statt 86,108 89,4 ± 0,1. Auch schwanken Dichte und DK entsprechend. Daß man trotzdem bei richtiger Auswertung der Meßergebnisse damit arbeiten kann, zeigt die Fehlerabschätzung, sowie eine Veröffentlichung von Smyth und Morgan (19).

Zyklohexan wurde von Kahlbaum und den Deutschen Hydrierwerken bezogen, mit $P_2O_5$ getrocknet und destilliert. $Kp_{760} = 80,4° C$.

Dekalin (hydriertes Naphthalin), ebenfalls von den Deutschen Hydrierwerken, wurde mit Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser ausgewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und vakuumdestilliert. Unbehandeltes hatte fast genau die gleiche DK und Dichte, so daß es ohne Behandlung verwendbar schien. (Dekalin gereinigt: $\varepsilon = 2,1541$, $\varrho = 0,8809$.)

Tetrachlorkohlenstoff, reinst. von Kahlbaum, über $P_2O_5$ getrocknet, wurde bei 76,5° C destilliert und dunkel aufbewahrt. Es ist dasjenige Lösungsmittel, das am leichtesten reproduzierbare Werte in Dichte, DK und Brechungsexponent ergab.

Benzol. Das von Kahlbaum thiophenfrei pro analysi bezogene Produkt wurde über Natrium sorgfältig getrocknet und destilliert. $Kp_{760} = 79,5°C$. Zur Messung mußte das Benzol direkt in den Kondensator hineindestilliert und dieser vier- bis fünfmal vorgespült werden, bis sich ein konstanter DK-Wert ergab. Kam das Benzol nur einen Augenblick mit der Zimmerluft in Berührung, so zeigte es, wahrscheinlich infolge von Hygroskopie, eine höhere DK. Diese Abweichung betrug etwa $^1/_2$ ‰ in $\varepsilon$. Für die Messung sehr verdünnter Lösungen erwies sich diese Eigenschaft als sehr unangenehm, da während der Herstellung und Einfüllung diese nirgends mit Luft in Berührung kommen durften. Sogar die Wasserhaut am Glas konnte stören. Eine Vergleichsmessung für Chlorbenzol ergab in getrocknetem und ungetrocknetem Benzol gleiche $P_2$-Werte, so daß viele Messungen mit ungetrocknetem Benzol vorgenommen wurden:

$P_2 = 81,0$ cm³ in $C_6H_6$ getrocknet,

$P_2 = 81,4$ cm³ in $C_6H_6$ ungetrocknet.

Tetrachloräthylen, von Kahlbaum, wurde mit Wasser ausgewaschen, mit $CaCl_2$ getrocknet und vakuumdestilliert. Diese Substanz wurde dunkel aufbewahrt.

Schwefelkohlenstoff, von Kahlbaum pro analysi, wurde nach Trocknung mit $P_2O_5$ bei 46,5° C destilliert. Eine besonders gut gereinigte, mit Quecksilber geschüttelte Probe zeigte kaum merkliche Änderungen von DK und Dichte ($\varepsilon = 2,6396$, $\varrho = \varrho'$).

Untersuchte Substanzen: Sie wurden alle von Schering-Kahlbaum bezogen.

Chlorbenzol wurde besonders genau in verschiedenen Reinheitsgraden untersucht, um die Wirkung der chemischen Behandlung auf das Ergebnis kennenzulernen. Erstens wurde das Chlorbenzol zur Bestimmung von Brechungsexponenten (I) von Kahlbaum benutzt. Dieses Produkt hatte einen Siedepunkt von 132,07° ± 0,1° C statt 132,1° C (Critical Tables — alle Daten sind aus diesen Tabellen entnommen worden!). Es soll nach besonderer Auskunft das reinste dort hergestellte sein und nicht „auf Brechungsexponenten eingestellt" werden. Ferner wurde ein Produkt von Kahlbaum pur. (II) destilliert und nur eine kleine Mittelfraktion verwendet. $Kp_{760} = 132,17° \pm 0,1°C$. Eine weitere Probe (III) dieses Chlorbenzols wurde mit Schwefelsäure geschüttelt, gewaschen und mit $CaCl_2$ getrocknet und bei 132,1° C destilliert. Schließlich konnte noch ein aus thiophenfreiem Benzol durch Chlorieren hergestelltes (IV), das durch mehrfache fraktionierte Destillation gereinigt wurde, gemessen werden[1]). Die Tabelle zeigt die Polarisationswerte:

| Chlorbenzol | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| $P_2$ (cm³) | 85,2 | 86,0 | 85,0 | 85,0 |
| Brechungsindex $n_2$ | 1,5247 | 1,5247 | 1,5247 | 1,5250 |

Critical Tables: $n_2 = 1,5259$

*p*-Dichlorbenzol wurde mehrmals aus absolutem Alkohol und zuletzt aus der Schmelze umkristallisiert.

1) Allerdings wird man von jetzt ab die schlecht löslichen Substanzen optisch messen können, die bisher wegen der geringen Konzentrationen mit dem Abbeschen Instrument nur sehr schlechte Werte ergaben.

1) Dieses Chlorbenzol wurde mir von Herrn Dr. Weißberger zur Verfügung gestellt. Ich möchte ihm auch an dieser Stelle dafür, sowie für die stets bereitwillige Hilfe, die er mir in allen chemischen Fragen zuteil werden ließ, herzlichst danken.

*o*-Dichlorbenzol. Es wurden verschiedene Proben gemessen. Die $P_2$-Werte waren zum Teil bis zu 20 Proz. zu niedrig, was für große Verunreinigung durch das Paraderivat spricht. Eine kleine Probe (5 g) ergab in Benzol den Wert $P_2 = 145$ cm³, der sehr gut mit einem von Tiganik (loc. cit.) gegebenen übereinstimmt. Da auch Tiganik die besonderen Schwierigkeiten der Reinigung dieser Substanz betont, wurden alle weiteren Messungen mit dieser Probe durchgeführt.

Nitrobenzol wurde mit Ätzkali geschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und fünfmal fraktioniert im Vakuum destilliert. Es war fast farblos. Weitere Reinigung änderte weder Leitfähigkeit noch DK. Es wurde in einer $CO_2$-Atmosphäre aufbewahrt und bald gemessen. Ein nach zweimonatigem Stehen ausgeführter Meßpunkt ergab kaum einen Unterschied.

*p*-Xylylendichlorid: Siehe Sängewald und Weißberger, loc. cit. $Fp = 100°$ C.

Benzophenon wurde aus Benzol umkristallisiert.

Azeton wurde mit $CaCl_2$ getrocknet, mit übermangansaurem Kali gekocht, destilliert, mit Pottasche getrocknet und nochmals destilliert, dunkel aufbewahrt und sehr rasch verwendet.

Chloroform, *n*-Propylchlorid, Methylenchlorid und *s*-Dichloräthan wurden nur destilliert. Sämtliche Substanzen zeigten die in der Literatur angegebenen Siedepunkte und gingen in einem Temperaturintervall von maximal 0,5° C über.

Bromoform wurde nicht weiter behandelt. Eine Probe davon gab beim Schütteln mit wenig Wasser bei der Prüfung mit Lackmuspapier keine Säure ab.

*p*-Nitranilin wurde aus Wasser umkristallisiert und durch langes Stehen im evakuierten Exsikkator über $P_2O_5$ getrocknet. Die rein gelben Nadeln schmolzen bei 147° C.

Kristallisierte Substanzen, aus verschiedenen Lösungsmitteln zurückgewonnen, ergaben bei Wiederverwendung nie abweichende Werte.

## V. Tabellen.

In diesem Abschnitt sind die experimentellen Ergebnisse zusammengestellt. Tabelle II zeigt die Daten für die Lösungsmittel. Es folgen einige Beispiele von Zahlen untersuchter Lösungen (Tabelle III)[1]).

Das Monochlorbenzol ist besonders eingehend gemessen worden, teils um einen genauen Einblick in das Funktionieren der Apparatur zu gewinnen, teils um alle Einflüsse chemischer Präparation und der Extrapolation auf unendliche Verdünnung kennenzulernen. Andere Substanzen wurden nur dann ausführlicher gemessen, wenn man unerwartete Werte fand (Azeton oder eine starke Konzentrationsabhängigkeit vorhanden war (Nitrobenzol).

Die Berechnung der Polarisation erfolgte auf zwei Arten, einmal aus der üblichen Mischungsformel, zweitens in der Form der entwickelten Extrapolationsgleichung. Mit dieser wurden für jede Substanz die als $_\infty P_2$ angegebenen Werte bestimmt. In den Fällen, in welchen der Gang von $P_2$ mit der Konzentration auf eine andere Extrapolation hinzuweisen scheint, wurde stets dem $_\infty P_2$ nach Formel (3) der Vorzug gegeben. Es sind nämlich die bei den Messungen verwendeten Konzentrationen fast alle zehnmal geringer, als sie bisher andere Autoren verwendet haben. So erklärt es sich, daß trotz der hohen Meßgenauigkeit der Apparatur unter Umständen die $P_2$-Werte noch streuen können. (Gute Werte z. B. bei Nitrobenzol! Vgl. auch die sauberen Meßreihen größerer Konzentrationen von Tiganik [loc. cit.] etwa für Chlorbenzol usw.!) Bei der Ausrechnung zeigte sich aber, daß trotz dieser Streuung die Werte $_\infty P_2$ (aus den Mitteln der Größen $a$ und $b$ aller jeweils gemessenen Lösungen) sicher zuverlässig sind. Bei Angabe der $P_{12}$ statt der $P_2$ würden diese Abweichungen übrigens nicht auffallen[1]).

Wir verwendeten diese geringen Konzentrationen, um Assoziationen möglichst zu vermeiden und um manche sehr schlecht lösliche Substanzen noch messen zu können. Überhaupt schien es interessant, einmal die Polarisation bei extremsten Verdünnungen zu untersuchen. Bis zu welchen Konzentrationen man bei solchen Messungen unter Umständen noch reproduzierbare Werte erhalten kann, ersieht man aus Fig. 1 für die Lösungen $CS_2$-Chlorbenzol und $C_6H_{14}$-Chlorbenzol. Im allgemeinen zeigen diese verdünnten Lösungen nichts Besonderes. In einem $P_2$-$f_2$-Diagramm stellen die Ergebnisse eine bis zu $f_2 = 0$ fast geradlinig verlaufende Kurve dar. Doch zeigt sich z. B. bei Nitrobenzollösungen eine Konzentrationsabhängigkeit noch bis zu den höchsten Verdünnungen. Das $\Delta\varepsilon$-$f_2$-Diagramm weist eine geringe, aber deutliche Krümmung auf, so daß der aus $f_2 = 1$ Mol-‰ berechnete Polarisationswert um Kubikzentimeter von dem aus $f_2 = 0{,}2$ Mol-‰ bestimmten abweicht.

Daß bei solchen kleinen Konzentrationen die Assoziationseffekte vernachlässigt werden können, mögen die folgenden Angaben verdeutlichen: Denkt man sich die gelöste Substanz als Gas auf ein der Lösung entsprechendes Volumen

1) Aus Platzmangel konnten hier nicht die gesamten Meßergebnisse (weit über 100 Lösungen) mitgeteilt werden. Die übrigen Messungen werden in der Dissertation veröffentlicht.

1) Dies entspricht der in der Literatur gelegentlich auftretenden Meinung, daß die Hedestrandsche Berechnungsart leichter bei der Extrapolation auf unendliche Verdünnung Willkür meidet als die übliche Art der Auswertung.

verteilt, so würde dieses etwa einen Druck von 0,2 Atm., in den besonderen Fällen aber einen von 0,005 Atm. besitzen. Der mittlere Abstand zweier gelöster Moleküle ist ungefähr 500mal größer als der Moleküldurchmesser. (Die Anlagerungsenergie zweier Dipole und die mittlere Wärmeenergie $kT$ sind etwa von derselben Größenordnung!)

Die Werte der Molekularrefraktion sind für die $D$-Linie berechnet worden. Eine Extrapolation auf die Frequenz Null ist nicht nötig. Tiganik diskutiert in seiner Arbeit (loc. cit.) ausführlich den Einfluß einer solchen genauen Auswertung. Er beträgt weniger als 1 cm³, liegt also unterhalb des Fehlers von $P_2$. Die Genauigkeit der gemessenen Refraktionswerte beträgt ohnehin meist nur Kubikzentimeter. Nur in einigen Fällen erfolgte eine genauere Bestimmung von $R_2$ (Chlorbenzol). Dazu wurden Messungen an konzentrierteren Lösungen vorgenommen, um mit dem zur Verfügung stehenden Abbeschen Refraktometer die Änderung des Brechungsindex mit der Konzentration genügend genau bestimmen zu können. Eine wesentliche Fälschung durch Konzentrationsabhängigkeit tritt bei den Molekularrefraktionen nicht ein [vgl. die Arbeit von Smyth, Engel und Bright Wilson (20)].

Tabelle II.

Die Lösungsmittel[1]).

$t = 20°$ C.

| | $\varrho$ | $\varepsilon$ | $P_1$ (cm³) | $n_1^2$ (für $Na$-$D$-Linien) |
|---|---|---|---|---|
| Hexan I | 0,6720 | 1,900 | 29,57005 | 1,90992 |
| Hexan II | 0,6862 | 1,912 | 29,25423 | 1,91961 |
| Hexan III | 0,6833 | 1,915 | 29,45245 | 1,91684 |
| Petroleumhexan: | | | 29,29 | Smyth u. |
| $n$-Hexan: | | | 29,92 | Morgan |
| Zyklohexan | 0,7787 | 2,022 | 27,4406 | 2,03776 |
| Dekalin | 0,88230 | 2,157 | 43,5770 | 2,17415 |
| | | | 43,63 | Bretscher |
| Tetrachlorkohlenstoff | 1,59389 | 2,236 | 28,1608 | 2,13160 |
| Benzol: | | | | |
| destilliert | 0,878825 | 2,2820 | 26,58824 | |
| unbehandelt | 0,878825 | 2,2840 | 26,6173 | 2,25300 |
| | | | 26,59 | Tiganik |
| Tetrachloräthylen I | 1,6184 | 2,2900 | 30,8113 | |
| Tetrachloräthylen II | 1,6147 | 2,2990 | 31,0322 | 2,26503 |
| | | $\varepsilon \sim 2{,}37$ | 32,26 | Bretscher |
| Schwefelkohlenstoff | 1,2632 | 2,640 | 21,3014 | 2,64876 |

1) Es ergibt sich zuweilen $\varepsilon < n^2$. Dies geschieht nur deshalb, weil der Brechungsindex nicht auf die Frequenz null extrapoliert wurde.

Tabelle III.

Hexan I.

| $f_2$ | $\varrho_{12}$ | $\varepsilon_{12}$ | $P_2$ | |
|---|---|---|---|---|
| Chlorbenzol: | | | | |
| 0,01854 | 0,672057 | 1,90044 | 85 | |
| 0,05454 | 0,672248 | 1,90151 | 88,2 | |
| 0,2366 | 0,672859 | 1,90588 | 85,3 | |
| 0,54497 | 0,673999 | 1,91350 | 84,8 | (84,8) |
| 0,6532 | 0,674358 | 1,91633 | 85,6 | |
| 0,6890 | 0,674398 | 1,91722 | 86,3 | |
| 1,8433 | 0,678675 | 1,94634 | 85,3 | |
| 5,8019 | 0,69325 | 2,04790 | 84,0 | |
| | | | $\infty P_2 = 86$ | $R_2 = 31$ |

Hexan II.

| $f_2$ | $\varrho_{12}$ | $\varepsilon_{12}$ | $P_2$ | |
|---|---|---|---|---|
| Nitrobenzol: | | | | |
| 0,06255 | 0,686480 | 1,92094 | 373,46 | |
| 0,33747 | 0,687682 | 1,96065 | 373,12 | (373,10) |
| 0,88222 | 0,689966 | 2,03886 | 375,67 | |
| 0,94552 | 0,690286 | 2,04541 | 358,42 | |
| | | | $\infty P_2 = 376{,}8$ | $R_2 = 32$ |

Hexan III.

| $f_2$ | $\varrho_{12}$ | $\varepsilon_{12}$ | $P_2$ |
|---|---|---|---|
| Nitranilin (para): | | | |
| 0,001028 | 0,683300 | 1,915378 | $870 \pm 30$ mit $M_2 = 89$ |

Tetrachlorkohlenstoff.

| $f_2$ | $\varrho_{12}$ | $\varepsilon_{12}$ | $P_2$ | |
|---|---|---|---|---|
| Nitrobenzol: | | | | |
| 0,07300 | 1,59361 | 2,25111 | 362,2 | |
| 0,25367 | 1,59285 | 2,28786 | 355,7 | |
| 0,60116 | 1,59141 | 2,35919 | 351,3 | |
| 0,60462 | 1,59137 | 2,35955 | 350,4 | |
| | | | $\infty P_2 = 362{,}2$ | $R_2 = 32$ |

Benzol.

| $f_2$ | $\varrho_{12}$ | $\varepsilon_{12}$ | $P_2$ | |
|---|---|---|---|---|
| Chlorbenzol: | | | | |
| 0,71647 | 0,880707 | 2,30697 | 80,76 | (destilliert $C_6H_5$) |
| | | | $\infty P_2 = 81{,}0$ | |
| 0,42838 | 0,879825 | 2,29882 | 81,70 | undestilliert. $C_6H_6$ |
| 0,54513 | 0,880105 | 2,30283 | 81,47 | |
| 0,66408 | 0,880507 | 2,30738 | 81,57 | |
| | | | $\infty P_2 = 81{,}0$ | $R_2 = 31$ |
| $o$-Dichlorbenzol: | | | | |
| 0,25870 | 0,880227 | 2,30394 | 145,14 | |
| | | | $\infty P_2 = 145{,}6$ | $R_2 = 33{,}5$ |
| 0,26732 | 0,880227 | 2,29760 | 108 | Unsaubere Substanzproben! |
| 0,26373 | 0,880227 | 2,30093 | 122 | |
| 0,25750 | 0,880146 | 2,30006 | 125 | |
| $p$-Nitranilin: | | | | |
| 0,061063 | 0,879161 | 2,31620 | 800 | |
| 0,10440 | 0,879077 | 2,34187 | 855 | |
| | | | $\infty P_2 = 820$ | $R_2 = 40$ |

Tabelle III (Fortsetzung).

| Schwefelkohlenstoff. | | | |
|---|---|---|---|
| $f_2$ | $\varrho_{12}$ | $\varepsilon_{12}$ | $P_2$ |
| Chlorbenzol: | | | |
| 0,0145 | 1,26317 | 2,640665 | 74,48 |
| 0,02372 | 1,26315 | 2,64112 | 75,04 |
| 0,02884 | 1,26310 | 2,64134 | 76,28 |
| 0,3533 | 1,26212 | 2,65631 | 75,40 |
| 0,4974 | 1,26168 | 2,66296 | 75,39 |
| 0,7311 | 1,26110 | 2,67359 | 74,86 |
| 1,2636 | 1,25948 | 2,69756 | 74,62 |
| 1,7430 | 1,25812 | 2,71897 | 74,33 |
| 5,4544 | 1,24755 | $n_{12}^2$ = 2,61372 | $R^2$ = 31 |
| | | | $\infty P_2$ = 75,4 $R_2$ = 31 |

| Schwefelkohlenstoff. | | | |
|---|---|---|---|
| $f_2$ | $\varrho_{12}$ | $\varepsilon_{12}$ | $P_2$ |
| Nitrobenzol: | | | |
| 0,04360 | 1,26316 | 2,65498 | 322,25 |
| 0,08245 | 1,26308 | 2,66819 | 322,62 |
| 0,19793 | 1,26264 | 2,70659 | 318,24 |
| 0,32873 | 1,26268 | 2,75078 | 314,18 |
| | | | $\infty P_2$ = 325,5 $R_2$ = 31 |
| *p*-Nitranilin: | | | |
| 0,00954 | 1,26336 | 2,64815 | 730 |
| 0,0009602 | 1,26320 | 2,64088 | 775 |
| | | | $\infty P_2$ = 750 |

Tabelle IV.

Temperatur: $t = 20°$ C.

| Substanz | Vakuum | Hexan | Cyclohexan | Dekalin | Tetrachlorkohlenstoff | Benzol | Tetrachloräthylen | Schwefelkohlenstoff | $R_2^a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DK → | 1,00 | $C_6H_{14}$ 1,91 | $C_6H_{12}$ 2,02 | $C_{10}H_{18}$ 2,16 | $CCl_4$ 2,23 | $C_6H_6$ 2,28 | $C_2Cl_4$ 2,30 | $CS_2$ 2,64 | |
| Fehler (proz.) | — | ± 2 Proz. | ± 1 Proz. | ± 1 Proz. | ± 1 Proz. | ± 1 Proz. | ± 1 Proz. | ± 2½ Proz. | |
| | — | 37,5 (36) | — | 36,2 (36) | 37,5 (37) | 36,8 (37) | — | 37,9 (36) | (36,7) |
| | — | 150 (39) | — | 145,5 (39) | — | 145,5 (34) | — | 131 (36) | (36,7) |
|  | — | 86 [31] | 84 [31] | 83 [31] | 81 [31] | 81 [31] | 79 [30] | 75,5 [31] | (30,7) |
|  | — | 377 (32) | — | 381 (31) | 362 (32) | 361 (32) | — | 326 (31) | (31) |
|  | — | 870 ± 30 | — | — | — | 820 (40) | — | 750 — | (35) |
| | — | 139 (46) | — | 138 (44) | 140 (43) | 143,5 (45) | — | 131,5 (46) | (46,1) |
| | — | 241 (56) | — | 239 (58) | 245 (59) | 242 (58) | — | 230 (56) | (54,5) |
| | C.T. Zahn (23) | | | | | | | | |
| $CH_3 \cdot CH_3$ | 191 | 183 (14) | — | 175 (17) | 192 (16) | 176 (16) | — | 170 — | (16,0) |
| $CHCl_3$ | Sänger (24) 46 | 51 (21) | — | 51 — | 50,5 (22,5) | 52 — | — | 47,5 — | (21,2) |
| $CHBr_3$ | — | 50 (30) | — | 50 (31) | 50 (31) | 52 (30) | — | 48 (31) | (29,9) |
| $CH_2Cl_2$ | Sänger (24) 73 | 71,5 (15,5) | — | 69 (16) | 70 (17) | 68 (15) | — | 62 (16) | (16,3) |
| $CCl_4$ | Sänger (24) 28 | 28,5 (26,5) | — | 28,3 (26) | 28,2 (26,4) | 28,7 (26) | — | 27,9 (27) | (26,1) |
| $n\text{-}C_3H_7Cl$ | Sänger (25) 108,6 | 104 (20) | — | 103 — | 101 — | 98,5 (21) | 98 (21) | 90 (22) | (20,8) |
| $CH_2Cl\text{–}CH_2Cl$ | Ghosh (26) 65 | 61,5 — | Meyer (4) 63 | 65 (21) | 60 (20) | 89,5 (21) | — | 63,5 — | (21,0) |
| $CS_2$ | — | 21 (21) | — | — | — | 22 (21,5) | — | 21,3 (21,3) | — |
| $C_6H_6$ | — | 26,5 (26) | — | — | — | 26,6 (26,2) | — | — | (25,8) |

In den vorstehenden Tabellen bedeuten:

$\varrho, \varepsilon, P_1, n_1$ Dichte, DK, Polarisation und Brechungsindex vom Lösungsmittel,

$\varrho_{12}, \varepsilon_{12}$ ... Dichte und DK der Lösung.

Die Konzentration der Lösung wird in $f_2$-Mol-$^0/_{00}$ angegeben.

$P_2$ ..... ist die berechnete Molekularpolarisation des gelösten Stoffes,

$_\infty P_2$ ..... die nach Formel (3) extrapolierte,

$R_2$ ..... die gemessene, und

$R_2''$ ..... die aus den Atomrefraktionen berechnete Molekularrefraktion. Die rund eingeklammerten $P_2$-Werte sind nach Formel (6) berechnet worden.

Tabelle IV zeigt eine übersichtliche Zusammenstellung aller gemessenen $P_2$-Werte. Die Lösungsmittel sind nach der Größe ihrer DK angeordnet. In der ersten Spalte stehen für einige Substanzen die aus Arbeiten anderer Autoren entnommenen Polarisationen für den gasförmigen Zustand, umgerechnet auf die Meßtemperatur $t = 20°$ C. Die in Klammern beigefügten Werte sind die Refraktionen, die eckig eingeklammerten die mit besonderer Genauigkeit ($\pm {}^1/_2$ cm³) bestimmten. Bei den anderen $R_2$-Werten beträgt die Fehlergrenze $\pm 2$ cm³. Für die Molekularpolarisationen sind die mittleren prozentualen Fehler in den verschiedenen Lösungsmitteln unter der Angabe der DK vermerkt worden. Die etwas höheren Fehlergrenzen für Hexan und Schwefelkohlenstoff resultieren aus der noch vorhandenen Unsicherheit der Eichkurve des Flüssigkeitskondensators. Die letzte Spalte gibt die Summe der Atomrefraktionen für die betreffenden Moleküle an.

Ein Vergleich der hier wiedergegebenen Resultate mit Messungen anderer Autoren zeigt eine gute Übereinstimmung. Tiganik erhält für die Polarisationen einer Reihe von Substanzen in Benzol die gleichen Zahlen. (Siehe auch dort gute Zusammenstellungen der bisher gemessenen Werte für diese Stoffe! Tiganik [loc. cit.]) Auch Besonderheiten, die schon bekannt sind, kommen in der Tabelle IV deutlich zum Ausdruck, so z. B. der Wert von Azeton in $CCl_4$ und der von Dichloräthan in $C_6H_6$. (Aufzählung aller für die letzte Substanz bekannten Polarisationswerte bei L. Meyer, loc. cit. Vgl. ferner: van Arkel und Snoeck (21)!) Dagegen fand Briegleb (22) für $CS_2$ und $C_6H_6$ unerwartet hohe Polarisationen in Hexan. Eine Nachprüfung konnte diese Messungen nicht bestätigen. Die gefundenen Werte erweisen sich im wesentlichen als konstant. Für Nitrobenzol sind bisher im allgemeinen zu kleine Polarisationen angezeigt worden.

Ein eingehenderer Vergleich der in der Tabelle IV mitgeteilten Ergebnisse mit der Literatur ist hier kaum nötig. Jedenfalls liefert die Tabelle als Grundlage für die folgende Diskussion ein in sich homogenes Meßmaterial.

## VI. Diskussion.

Wenn für die Abhängigkeit der Molekularpolarisation vom Lösungsmittel irgendwelche allgemeinere Gesetzmäßigkeiten bestehen, dann sollte man vermuten, daß sie vor allem einen Zusammenhang mit den elektrischen Eigenschaften der Lösungsmittel zeigen würden. Man könnte z. B. die gefundenen Polarisationen gegen die DK auftragen und zusehen, ob die so entstehenden Kurven irgendeine Regelmäßigkeit aufweisen. Fig. 8 zeigt das Ergebnis:

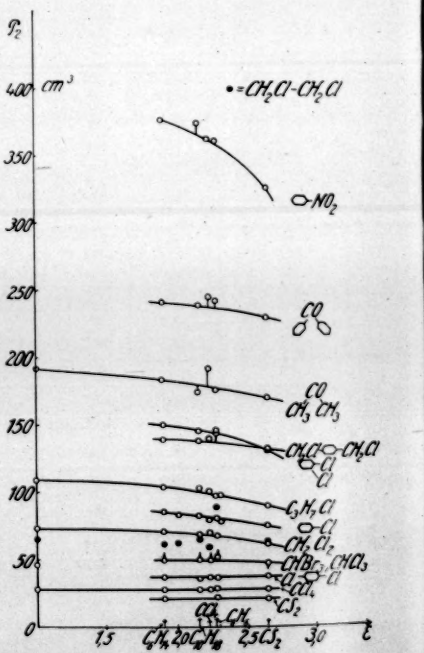



Fig. 8.

Die $P_2$-Werte nehmen im allgemeinen mit wachsender DK ab, und zwar um so stärker, je

höher der Absolutwert von $P_2$ ist. Aber einige Substanzen durchbrechen diese Regel, wenn auch meist nur für eines der Lösungsmittel. Weiterhin sind in der Tabelle V einige Mes-

Tabelle V.

Polarisationswerte $P_2$ für Jod und Brom. (Fehler $= \pm 1 cm^3$.) Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die gemessenen Refraktionen.

| Substanz | $C_6H_{14}$ | $C_6H_{12}$ | $CCl_4$ | $C_6H_6$ | $CS_2$ | $\Sigma$ Atomrefraktionen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Jod | 20 | 20 | 39 | 50 | 32 (28) | $\Sigma = 28{,}5$ |
| Brom | — | 18,8 (18,4) | 18 (17) | 25 (19,5) | 23 (19) | $\Sigma = 18$ |
| $AlBr_3$ | — | — | — | 600 | 44,8 | (6) |
| $AlJ_3$ | — | — | — | 200 | 66—67 | |

sungen angegeben, die noch einen anderen Typus von Lösungen erkennen lassen. Es sind das Substanzen wie Jod, Brom und $AlBr_3$, $AlJ_3$ (einer Arbeit von Nespital entnommen [loc. cit.]), bei denen sich in bezug auf die DK keinerlei Regelmäßigkeit in der Änderung der Polarisation mehr feststellen läßt.

Entsprechend diesem dreifach verschiedenen Verhalten der Substanzen darf man vielleicht die Einwirkung des Lösungsmittels auf den gelösten Stoff in drei Komponenten zerlegen. Für jede untersuchte Substanz wird die eine oder die andere Art der Solvatation vorherrschen, so daß man sie getrennt aus den Experimenten kennenlernen kann.

Im folgenden möchten wir versuchen, durch einige qualitative Betrachtungen die bei den Experimenten zutage tretenden Gesetzmäßigkeiten zu deuten.

Die Messungen wurden alle an verdünnten Lösungen ausgeführt, so daß sich die sonst komplizierten Verhältnisse in Flüssigkeitsgemischen wesentlich vereinfachen. Wie schon frühere Betrachtungen zeigten (S. 699), dürfen wir deshalb die Wirkungen der gelösten Moleküle aufeinander, die Assoziationen vernachlässigen. Nur der Einfluß zwischen gelösten und Lösungsmittelmolekeln, die Solvatation, bleibt bestehen.

In welcher Weise wird Solvatation wirksam werden? Die Vorstellung, die wir uns darüber bilden, muß entsprechend den experimentellen Resultaten „verschiedene Einwirkungstypen" ergeben. Wir wollen deshalb drei Fälle unterscheiden:

Der erste ist bei Stoffen wie Jod und ähnlichen realisiert. Es mag ein mehr chemischer Einfluß sein. Die gelösten Moleküle wirken auf die des Lösungsmittels, vielleicht durch Anlagerung oder Einlagerung, so stark, daß dabei Gebilde entstehen, die ein anderes Moment besitzen und so eine Änderung der Polarisation hervorrufen. Es kann nicht ohne weitere Experimente gesagt werden, wie ein solcher Vorgang möglich ist. Nur zeigt z. B. die beim Jod in der Lösung zugleich eintretende Farbänderung, daß die Kräfte ziemlich tief in das Gefüge der Moleküle hineingreifen.

Ein anderer Fall ist der, daß wir anscheinend für die Erklärung der Solvatation gar nichts Spezielles über das Lösungsmittel zu kennen brauchen. Auch die molekulare Struktur wird vernachlässigt. Das Lösungsmittel wird in seiner Wirkung als ein dielektrisches Kontinuum betrachtet, wenigstens in erster Näherung. Insbesondere spielt die Gestalt der Lösungsmittelmoleküle, die ja für die verschiedenen Flüssigkeiten ganz unterschiedlich ist, keine Rolle[1]). Dieser mehr physikalische Einfluß wird uns sogleich noch besonders interessieren. Er ist bei all den Stoffen vorhanden, die in der Tabelle IV eine regelmäßige Abnahme der Polarisation aufweisen.

Noch ein dritter Fall ist möglich: Bei einigen gemessenen Substanzen ist die „reguläre" Abnahme zwar auch vorhanden. Doch passiert in einem Lösungsmittel etwas Besonderes (Azeton in $CCl_4$). Solche Erscheinungen hängen deutlich mit speziellen Eigenschaften der beiden miteinander gemischten Molekülarten zusammen. Auf diese Fälle kommen wir später noch einmal zurück.

Im allgemeinen liegen schon in reinen Flüssigkeiten außerordentlich komplizierte Verhältnisse vor. Dies zeigen z. B. neben vielen anderen Versuchen die Röntgenaufnahmen von H. Menke (27). Nur die Experimente an flüssigem Quecksilber, das als eine fast ideale Flüssigkeit gilt, lassen sich durch eine leicht theoretisch erfaßbare Raumverteilungsfunktion berechnen. Schon für $CCl_4$ werden diese Deutungen der Aufnahmen zu kompliziert [vgl. auch: Amaldi, Flüssiges Wasser (28)!]. D. h.: Sogar in einem so symmetrisch gebauten Lösungsmittel wie $CCl_4$ sind nicht alle räumlichen gegenseitigen Orientierungen der Moleküle in der Flüssigkeit gleich wahrscheinlich. Noch komplizierter werden dann die Verhältnisse z. B. im Benzol oder Dekalin sein. Man sollte demnach eigentlich, sofern die räumliche Lage der

1) Ein Vergleich unserer Resultate mit aus Ätherlösungen [K. Higasi (29)] gewonnenen zeigt, daß wahrscheinlich sogar ein schwach polarer Charakter des Lösungsmittels noch keine wesentlich anderen Wirkungen bedingt.

Lösungsmittelmoleküle zu den gelösten irgendeine Rolle spielt, von vornherein nur eine von Fall zu Fall sehr verschiedene Variation der $P_2$-Werte erwarten[1]). Gerade die für viele Substanzen gefundene gleiche Gesetzmäßigkeit deutet darauf hin, daß sich die Solvation in einer wesentlich allgemeineren Weise erklären lassen wird. Aus diesem Grunde soll uns zunächst dieser „regelmäßige" Typus näher beschäftigen.

Als erstes wollen wir feststellen, welche Konstante des gelösten Moleküls die Variation der $P_2$-Werte bedingt. Ein Blick auf Tabelle IV weist darauf hin, daß das Dipolmoment die ausschlaggebende Rolle spielen wird.

Bekanntlich läßt sich die Gesamtpolarisation nach Debye in mehrere Teile zerlegen: in die Orientierungspolarisation $P_0$, in die Refraktion $R$ und in das Ultrarotglied $P_A$. Wir wollen die mögliche Variation der einzelnen Anteile in den verschiedenen Lösungsmitteln nacheinander diskutieren.

Ein Blick auf die in Tabelle IV angegebenen Refraktionen zeigt, daß diese keine wesentliche Änderung der Gesamtpolarisation verursachen können. Zwar sind die verzeichneten Werte nicht sehr genau gemessen worden, doch wurde speziell für Chlorbenzol die Refraktion zu dem Zwecke exakt untersucht. Sie erweist sich innerhalb der Grenzen von $\pm {}^1/_2$ cm³ als konstant. Vor allem aber zeigen Substanzen, die kein Dipolmoment besitzen, für die also $P_2 = R_2 + P_A$ wird, in Übereinstimmung damit keine Variation ($CCl_4$, $p$-$C_6H_4Cl_2$). Auch für $CS_2$ und $C_6H_6$ konnte in Bestätigung älterer Messungen von Williams (loc. cit.) und Rolinski (31) im Gegensatz zu der Messung von Briegleb (loc. cit.) eine vollkommene Konstanz der Polarisation in verschiedenen Lösungsmitteln festgestellt werden)[2].

Es ist auch nicht möglich, mit Hilfe des Ultrarotgliedes die beobachteten Effekte zu erklären. Sind doch beim Chlorbenzol und noch mehr beim Nitrobenzol die Polarisationsänderungen sicher größer als der gesamte Betrag des Ultrarotgliedes! Verschiebungen von Ramanlinien in Lösungen müßten Anhaltspunkte für die Variation von $P_A$ geben. Doch sind diese ganzen Fragen noch wenig geklärt.

So kann die Polarisationsabhängigkeit nur durch das Dipolmoment der gelösten Substanz verursacht werden.

Um gerade diese Tatsache noch einmal besonders zu prüfen, wurden Tetrachlorkohlenstoff und $p$-Dichlorbenzol gemessen. In beiden Substanzen sind sehr starke Gruppenmomente vorhanden, die sich zu null kompensieren. Im $p$-Dichlorbenzol aber sind diese Momente noch räumlich durch den Benzolring getrennt, so daß die volle Kompensation der Dipolfelder erst für größere Abstände vom Molekül erreicht wird [vgl. auch die Siedepunktsbetrachtungen von van Arkel (33)!]. Trotzdem erweist sich als maßgebend für die Polarisationsänderungen das Gesamtmoment.

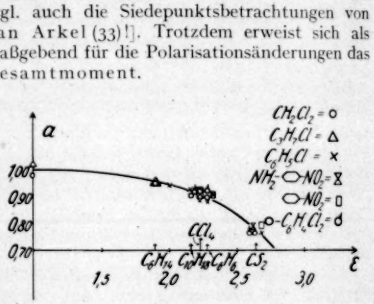



Fig. 9a.

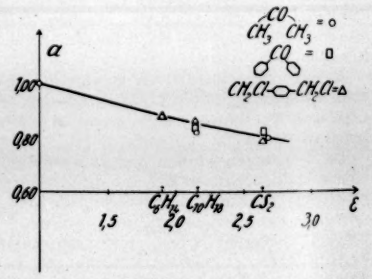



Fig. 9b.

Dasselbe zeigt sich auch für alle anderen gemessenen Substanzen: z. B. in schöner Weise für die Reihe Chlorbenzol, Nitrobenzol, $p$-Nitranilin oder für Chlorbenzol, $o$-Dichlorbenzol, $p$-Dichlorbenzol. Untersucht man statt des aromatisch gebundenen Chlors im Chlorbenzol das aliphatisch gebundene im $n$-Propylchlorid, so zeigt bekanntlich das Dipolmoment eine Vergrößerung. Zugleich aber steigt auch der Betrag der $P_2$-Wertänderung in entsprechender Weise.

1) Gerade deshalb kann ich mir augenblicklich noch keine anschauliche Vorstellung davon machen, wie die Beeinflussung der Polarisation durch den „Ordnungstypus" geschehen könnte [vgl. Stuart und Volkmann (30)].

2) Gewiß ist ein kleiner Einfluß auf die Refraktion vorhanden, da Herold (32) Verschiebung der Ultraviolettabsorption in Lösungen nachweisen konnte. Wie wenig aber sogar Assoziationen die Molekularrefraktion ändern können, dafür liefern die schon früher erwähnten Messungen von Smyth und Mitarbeitern einen schönen Beweis.

Überhaupt legt der in gewisser Hinsicht ähnliche Charakter der in Fig. 8 gezeichneten Kurven den Versuch nahe, durch eine geeignete Transformation der Ordinate eine universelle Kurve zu erhalten. Fig. 9 zeigt das Ergebnis. Bei Berücksichtigung der experimentellen Fehler der $P_2$ und der nie vollständigen Trennung der drei Einwirkungstypen scheint die prozentuale Änderung der Orientierungspolarisation eine allgemeine Funktion der Dielektrizitätskonstanten zu sein.

Tabelle VI.

| Substanz | Vakuum | $C_6H_{14}$ | $C_6H_{12}$ | $C_{10}H_{18}$ | $CCl_4$ | $C_6H_6$ | $C_2Cl_4$ | $CS_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | A. | | | | |
| $CH_2Cl_2$ | 1,03 | 1 | — | 0,95 | 0,96 | 0,94 | — | 0,83 |
| $n$-$C_3H_7Cl$ | 1,06 | 1 | — | (0,99) | 0,96 | 0,94 | 0,94 | 0,83 |
| $C_6H_5Cl$ | (—) | 1 | 0,96 | 0,95 | 0,91 | 0,91 | 0,89 | 0,81) |
| $C_6H_5Cl$ mit $_\infty P_2 = 84{,}5$ cm³ | — | 1 | 0,99 | 0,97 | 0,93 | 0,93 | 0,90 | 0,83 |
| $NH_2$–C₆H₄–$NO_2$ | — | 1 | — | — | — | 0,94 | — | 0,85 |
| $C_6H_5NO_2$ | — | 1 | — | × | 0,96 | 0,95 | — | 0,85 |
| $o$-$C_6H_4Cl_2$ | — | 1 | — | 0,96 | — | 0,96 | — | 0,84 |
| $CHBr_3$ | (—) | 1 | — | 1 | 0,95 | — | — | 0,85) |
| $CHCl_3$ | (—) | 1 | — | 1 | 0,90 ± 0,1 | × | — | 0,85 ± 0,1) |
| | | | | B. | | | | |
| $CH_3$–$CO$–$CH_3$ | 1,14 | 1 | — | 0,95 | × | 0,96 | — | 0,92 |
| $C_6H_5$–$CO$–$C_6H_5$ | — | 1 | — | 0,97 | × | × | — | 0,94 |
| $CH_2Cl$–C₆H₄–$CH_2Cl$ | — | 1 | × | 0,99 | × | × | — | 0,92 |

In der Tabelle VI sind als Zahlen die relativen Verkleinerungen der Orientierungspolarisationen im Verhältnis zum Wert in Hexanlösung angegeben:

$$a = \frac{{}_\infty P_2 - R_2}{({}_\infty P_2 - R_2)_{\text{Hexan}}}.$$

Die Genauigkeit dieser Zahlen ist nicht allzu groß. Sie sind um so unsicherer, je kleiner absolut $_\infty P_2 - R_2$ ist ($CHCl_3$!). Nimmt man für Chlorbenzol statt $_\infty P_2 = 86$ in Hexan $_\infty P_2 = 84{,}5$ cm³ als richtigeren Wert an, so gilt die zweite Zahlenzeile. Mit × sind die Stellen bezeichnet, für die der Gang von $P_2$ nicht „regulär" war.

In der Fig. 9 sind dagegen die $a$-Werte auf Vakuum bezogen.

Anscheinend erhält man zwei Gruppen von Substanzen mit verschiedenem Kurvenverlauf. Auch in der Tabelle VI kommt dies zum Ausdruck. Jede Substanz der zweiten Gruppe zeigt in irgendeiner Hinsicht komplizierteres Verhalten: $p$-Xylylendichlorid besitzt frei drehbare Atomgruppen, Azeton und Benzophenon zeigen sehr starke Neigungen zu Assoziationen [Wolf (34) und Maske (35)]. Es soll hierdurch nur angedeutet werden, daß man nicht für jeden Stoff „regelmäßiges" Verhalten erwarten kann.

Von jetzt ab soll uns nur die erste Kurve in Fig. 9 interessieren. Wenn wir für sie eine formelmäßige Darstellung suchen, so gelangen wir zu der folgenden Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{({}_\infty P_2 - R)_{\text{Lös.}}}{(P_2 - R)_{\text{Vak.}}} = 1 - \text{const}\,(\varepsilon - 1)^2 \\ &\text{mit const} = 0{,}075 \pm 0{,}005 \\ &\text{Entsprechend gilt für die Dipolmomente}^1) \\ &\frac{\mu_{\text{Lös.}}}{\mu_{\text{Vak.}}} = 1 - \text{const}\,(\varepsilon - 1)^2 \\ &\text{mit const} = 0{,}038 \pm 0{,}002. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Mit dieser Formel kann man im allgemeinen demnach den Wert eines Dipolmomentes auf das Vakuum umrechnen, wenn man das Moment des Moleküls in verschiedenen „brauchbaren" Lösungsmitteln bestimmt hat.

„Brauchbar" sind die Lösungsmittel eben dann, wenn die $P_2$-Werte bei der Darstellung in Fig. 8 auf einer glatten Kurve liegen. Die Einordnung in Tabelle VI läßt entscheiden, ob die untersuchte Substanz zu dem „regelmäßigen" Typus gehört, d. h. ob die Extrapolation nach Gleichung (8) mit den oben gegebenen Zahlenkonstanten geschehen kann.

Dieser Sachverhalt scheint sehr interessant, und man wird sich überlegen müssen, in welcher Weise man ihn erklären kann. Man wird dabei zunächst an zwei Effekte denken: an eine

1) In der ganzen Arbeit wurde es vorgezogen, mit Polarisationen zu operieren, weil in den Dipolmomenten stets die Unsicherheit des Ultrarotgliedes steckt. Aus Tabelle IV kann man jederzeit leicht die Momente berechnen.

Induktionswirkung, durch die das Dipolmoment der gelösten Substanz scheinbar verkleinert wird, oder an Sättigungserscheinungen, die die Polarisation des Lösungsmittels verkleinern. Wir möchten der im folgenden dargelegten zweiten Art der Interpretation den Vorzug geben, trotzdem sie, mindestens in der vorliegenden Form, keine bestimmte Abhängigkeit des Effektes von der DK des Lösungsmittels auszurechnen gestattet.

In der Nähe eines Dipolmoleküls herrschen hohe elektrische Felder. Was würde es für die errechneten Polarisationen $P_2$ bedeuten, wenn sich die Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle, die von so starken Feldern beeinflußt werden, vermindert? Es heißt: In der Mischungsformel $P_{12} = f_1 P_1 + f_2 P_2$ darf man für den Wert $P_1$ nicht mehr den für das reine Lösungsmittel gültigen einsetzen. Man muß einen kleineren wählen; denn um jedes Dipolmolekül herum gibt es eine Zone, deren Beitrag zur Polarisation $P_1$ infolge der verringerten Polarisierbarkeit der darinnen enthaltenen Moleküle kleiner als der aus dem reinen Lösungsmittel berechnete Wert ist.

Diese Erklärung ist der bekannten Interpretation der dielektrischen Erscheinungen in Elektrolytlösungen analog [H. Sack (36) und P. Debye, Polare Molekeln]. Die Abnahme der DK von Salzlösungen bei kleinen Konzentrationen gegenüber Wasser wird auch durch das Auftreten von Sättigungseffekten in den starken elektrischen Feldern der Ionen erklärt. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Fällen ist aber der, daß für die elektrolytischen Lösungsmittel, die sämtlich Dipolsubstanzen sind, Sättigung infolge der Langevinfunktion zu erwarten ist. Die Lösungsmittel, die zu Dipolbestimmungen gebraucht werden, sind unpolar. Für sie muß deshalb die optische Polarisierbarkeit eine Funktion der Feldstärke sein. Eine solche Annahme ist nicht ungewöhnlich. Man könnte den Verlauf der Funktion sogar prinzipiell aus der Feldstärkeabhängigkeit des quadratischen Starkeffektes berechnen.

Man wird jedoch erwarten, daß eine Änderung der Polarisierbarkeit erst bei sehr hohen Feldstärken in Erscheinung tritt, bei sehr viel höheren, als zur Dipolsättigung nötig sind. Um also zu prüfen, ob die weitere Verfolgung dieses Gedankens überhaupt einen Sinn hat, beantworteten wir deshalb mit Hilfe unserer Versuchsergebnisse die folgende Frage: Wieviele Moleküle Lösungsmittel müßten, pro Dipolmolekül gerechnet, ihre Polarisierbarkeit vollständig verlieren, um die gefundenen Verkleinerungen der $P_2$-Werte zu erklären? Tabelle VII zeigt, daß die berechneten Zahlen genügend klein sind, um eine Theorie der Sättigung zu ermöglichen.

Tabelle VII.

Zahlen $N$; der Moleküle, die ihre Polarisierbarkeit verlieren müßten, gerechnet pro Dipolmolekül:

| Lösungsmittel | Nitrobenzol $N_1$ | Methylenchlorid $N_2$ |
|---|---|---|
| $C_6H_{14}$ ..... | 0,3 | 0,06 |
| $C_{10}H_{18}$ ..... | × | 0,09 |
| $CCl_4$ ..... | 0,58 | 0,11 |
| $C_6H_6$ ..... | 0,63 | 0,14 |
| $CS_2$ ..... | 2,9 | 0,48 |

Dipolmoment im

Gaszustand: $\mu_1 = 4{,}15 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.
$\mu_2 = 1{,}64 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.

Es gilt:

$$\frac{\mu_1^2}{\mu_1^2} \sim \frac{N_1}{N_2} \text{ im gleichen Lösungsmittel.}$$

In folgender Weise wurde nun eine etwas bessere quantitative Betrachtung durchgeführt:

Es möge das elektrische Moment, das die Volumeneinheit in einem Feld der Stärke $F$ annimmt, nicht mehr durch $\alpha \cdot \mathfrak{F}$, sondern durch $\alpha \mathfrak{F}(1 - \beta \mathfrak{F}^2)$ gegeben sein. Wenn überhaupt die Polarisierbarkeit eine Funktion der Feldstärke wird, dann muß die Entwicklung nach Potenzen von $\mathfrak{F}$ eine Form haben:

$$\bar{\alpha}(\mathfrak{F}) = \alpha(1 - \beta \mathfrak{F}^2 + \cdots).$$

Die Konstante $\beta$ bedeutet dabei das reziproke Quadrat einer charakteristischen Feldstärke $F_c$, nämlich derjenigen, für welche die Polarisierbarkeit verschwinden würde.

Unsere nächste Aufgabe ist es, $\beta$ größenordnungsmäßig aus den experimentellen Werten dieser Arbeit zu bestimmen und evtl. mit Abschätzungen zu vergleichen, die man anderen Versuchen entnehmen kann.

Die Rechnung wird die folgende: Ein Volumelement $dV$ des Lösungsmittels bekommt im Feld das elektrische Moment

$$\mathfrak{P} dV = \alpha \cdot \mathfrak{F}(1 - \beta \mathfrak{F}^2) dV.$$

In der Nähe eines Dipolmoleküls setzt sich die Feldstärke $\mathfrak{F}$ aus den beiden Teilen $\mathfrak{F}_0$, dem Feld des Dipols an der Stelle $dV$, und $\mathfrak{E}$, dem äußeren Felde zusammen: $\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_0 + \mathfrak{E}$. Wirkt $\mathfrak{E}$ in der Richtung der $z$-Achse, so errechnet sich die allein interessierende $z$-Komponente der

Polarisation (die in gleicher Weise ermittelten $x$- und $y$-Komponenten verschwinden!) zu

$$\mathfrak{P}_z = \alpha \cdot \widetilde{\mathfrak{F}}_z (1 - \beta \widetilde{\mathfrak{F}}^2)$$
$$= \alpha \widetilde{\mathfrak{F}}_{0z} (1 - \beta \widetilde{\mathfrak{F}}_0^2) + \alpha \mathfrak{E} [1 - \beta (\widetilde{\mathfrak{F}}_0^2 + 2 \widetilde{\mathfrak{F}}_{0z}^2)].$$

Denkt man sich den Dipol $\mathfrak{m}$ der Stärke $\mu = |\mathfrak{m}|$ in den Koordinatenanfang gelegt, so kann man die Quadrate der Feldstärken hinschreiben:

$$\widetilde{\mathfrak{F}}_0^2 = \frac{1}{\varepsilon^2} \left[ \frac{9 (m, \mathfrak{r})^2}{r^8} + \frac{m^2}{r^6} - \frac{6 (m, \mathfrak{r})^2}{r^8} \right],$$
$$\widetilde{\mathfrak{F}}_{0z}^2 = \frac{1}{\varepsilon^2} \left[ \frac{9 z^2 (m, \mathfrak{r})^2}{r^{10}} + \frac{m_z^2}{r^6} - \frac{6 m_z \cdot z \cdot (m, \mathfrak{r})}{r^8} \right].$$

Schließlich ist noch eine doppelte Mittelwertbildung durchzuführen: nämlich erstens die Mittelung über alle möglichen Richtungen von $\mathfrak{m}$, und zweitens die Integration über eine ganze Umgebung eines solchen Dipols. Die erste Mittelung ergibt:

$$\widetilde{\mathfrak{F}}_0^2 = \frac{1}{\varepsilon^2} \cdot \frac{2 \mu^2}{r^6}; \quad \widetilde{\mathfrak{F}}_{0z}^2 = \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{\mu^2}{3 r^6} \left( 1 + \frac{9 z^2}{r^2} \right);$$
$$\mathfrak{P}_z = \cdots + \alpha \mathfrak{E} \left[ 1 - \frac{\beta}{\varepsilon^2} \frac{\mu^2}{r^6} \left( \frac{8}{3} + \frac{6 z^2}{r^2} \right) \right].$$

Das erste Glied von $\mathfrak{P}_z$ wurde nicht ausgewertet, da sich leicht zeigen läßt, daß bei der nachfolgenden Integration dieses Glied verschwindet. Die Reihenfolge der beiden Rechenoperationen ist aber vertauschbar.

Die Integration, ausgeführt über ein Volumen $V$, das gerade einen Dipol enthält, liefert

$$\int_V \mathfrak{P}_z \, dV = 0 + \alpha \mathfrak{E} \left[ V - \beta \mu^2 \left( \frac{8}{3} \int_a^\infty \frac{4 \pi r^2 dr}{r^6} + 6 \int_0^\pi \int_a^\infty \frac{\cos^2 \vartheta}{r^6} 2 \pi r^2 dr \sin \vartheta \, d \vartheta \right) \right] = \alpha \mathfrak{E} \left[ V - \frac{\beta \mu^2}{\varepsilon^2 a^3} \frac{58}{9} \pi \right].$$

Sind in 1 ccm Lösungsmittel $n$ Dipolmoleküle enthalten, so ist das elektrische Moment, das dieses Kubikzentimeter im Felde $\mathfrak{E}$ annimmt, durch

$$\mathfrak{P} = \alpha \mathfrak{E} \left[ 1 - \frac{\beta \mu^2}{\varepsilon^2 a^3} \frac{58}{9} \pi n \right]$$

gegeben, so gilt für die Polarisation $P_1'$, die nunmehr in die Mischungsformel einzusetzen ist, die Gleichung:

$$P_1' = P_1 \left( 1 - \frac{\beta \mu^2}{\varepsilon^2 a^3} \frac{58}{9} \pi n \right)$$

oder

$$\frac{\Delta P_1}{P_1} = \beta \frac{\mu^2}{a^3 \varepsilon^2} \frac{58}{9} \pi n. \qquad (9)$$

Diese Formel gestattet, die Größe $\beta$ abzuschätzen.

In der folgenden Zusammenstellung (Tabelle VIII) befinden sich einige aus den Experimenten berechnete Zahlen. Für die Molekülradien sind die aus der Literatur bekannten Werte eingesetzt worden.

Tabelle VIII.

Zusammenstellung einiger charakteristischer Feldstärken $F_c$ in Millionen Volt pro Zentimeter.

| Substanz | Hexan | Tetrachlorkohlenstoff | Benzol | Schwefelkohlenstoff |
|---|---|---|---|---|
| Nitrobenzol ... | — | 75 | 60 | 25 |
| Methylenchlorid | 120 | — | — | 42 |
| o-Dichlorbenzol | — | — | 80 | 36 |

Diese Zahlen sind zunächst nur größenordnungsmäßig zu bewerten, und diese Größenordnung scheint auch vernünftig[1]).

Man möchte versuchen, die Größe $\beta$ noch aus anderen Experimenten abzuleiten: z. B. aus dem Voigtanteil des Kerreffektes (37).

Befindet sich ein isotrop gebautes Molekül in einem elektrischen Feld, so wird es in dessen Richtung polarisiert. Ändert sich die Polarisierbarkeit mit der Feldstärke, dann würde eine elektrische Welle in einem mit solchen vorpolarisierten Molekeln erfüllten Gebiet sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten ausbreiten, je nachdem ihre (elektrische) Schwingungsebene parallel oder senkrecht zu jenem statischen Felde steht. Der aus diesen Molekülen aufgebaute Körper ist doppelbrechend geworden. Man findet in der jetzt beim Kerreffekt üblichen Bezeichnungsweise (38):

$$R_p - R_s = \frac{n_p - n_s}{n_0} \cdot 6 \cdot \frac{n_0^2}{(n_0^2 + 2)^2} \cdot \frac{M}{\varrho} = K F^2 \cdot (\varepsilon + 2)^2.$$

Für die beiden Refraktionen kann man schreiben:

$$R_p = \frac{4 \pi}{3} N \alpha_p; \qquad R_s = \frac{4 \pi}{3} N \alpha_s.$$

$\alpha_p$ und $\alpha_s$ sind die Polarisierbarkeiten parallel und senkrecht zum Felde $F$, und es gilt vermittels der Relation $\alpha_p = \alpha_s \, (1 - \beta F^2)$:

$$\text{also:} \quad \left. \begin{aligned} R_p - R_s &= \frac{4 \pi}{3} N \alpha_s \beta F^2 = R \beta F^2, \\ K F^2 (\varepsilon + 2)^2 &= R \beta F^2; \; R \beta = K (\varepsilon + 2)^2. \end{aligned} \right\} \qquad (10)$$

1) Man kann folgende Überlegung durchführen: Die in ein Molekül bei einer Feldstärke $F$ hineingesteckte Polarisationsenergie beträgt, falls die Polarisierbarkeit $\alpha$ feldstärkenunabhängig wäre: $\frac{1}{2} \alpha F^2$. Die Ionisationsenergie dagegen ist durch $h \nu_0$ gegeben, wobei $\nu_0$ die Frequenz einer Seriengrenze ist. Für Feldstärken, für die $\frac{1}{2} \alpha F^2 \sim h \nu_0$ wird, müßte das Molekül instabil werden. Schätzt man diese Felder ab, so ergibt sich ~ 100 Mill. Volt pro Zentimeter eine Zahl obiger Größenordnung.

Nimmt man an, daß z. B. für Tetrachlorkohlenstoff der gesamte nachweisbare Kerreffekt dem Voigtanteil entspricht, so gilt mit

$$K = \frac{22{,}2}{(2{,}2+2)^2}\,10^{-12}$$

[vgl. (30)] und Fußnote [1])

$\beta \sim 10^{-12}$ also $F_c = 300$ Millionen Volt pro Zentimeter.

Die Größenordnung dieses Wertes stimmt etwa mit der oben gegebenen überein.

Es ist zum weiteren Verständnis der Tatsachen notwendig, die bis jetzt durchgeführten Berechnungen zu verbessern. Vielleicht läßt sich das in einer Weise erreichen, die der von H. Sack (loc. cit.) für Elektrolyte verwendeten ähnlich ist. Es sollte auch hier die Verringerung von $P_1$ hauptsächlich ein Volumeffekt sein. Nicht die geringe Zahl stark beeinflußter Moleküle in unmittelbarer Umgebung des Dipols, sondern die große Zahl wenig beeinflußter Molekel in größerem Abstande sollte für die Verminderung von $P_1$ maßgebend sein. Erst dann wäre es erklärlich, daß nicht die Gruppen-, sondern die Gesamtmomente für die Größe der $P_2$-Variation maßgebend sind[2]). Zugleich aber würde die starke Abhängigkeit von der unteren Integrationsgrenze $a$ verschwinden.

Aus diesen Gründen darf man zunächst keine weiteren Schlüsse aus den berechneten charakteristischen Feldstärken ziehen wollen.

Noch ein Wort über die Deutung der Experimente als Induktionseffekt! Im Anschluß an eine vorläufige Mitteilung der für Chlorbenzol gemessenen Werte hat J. Weigle (40) eine Theorie aufgestellt. Er unterscheidet zwei wesentliche Wirkungen:

Die eine davon beruht auf einer Ausrichtung, die die Lösungsmittelmoleküle im Dipolfeld infolge ihrer Anisotropie erfahren. Man erhält für diesen Effekt im günstigsten Falle eine Verminderung des gegebenen Dipols um nur $\sim 1$ Proz.[3]). Außerdem müßte für die Polarisationsverkleinerung ein funktionaler Zusammenhang nicht mit der DK, sondern mit der Kerrkonstante des Lösungsmittels feststellbar sein.

Der andere, bei Weigle erwähnte Effekt besteht in einer Induktionswirkung. Das umgebende Lösungsmittel, das als dielektrisches Kontinuum betrachtet wird, erfährt im Felde des Dipols eine elektrische Polarisation. Nimmt man ein geeignetes unsymmetrisches Dipolmolekül an, an welches die Lösungsmittelmoleküle in den einzelnen Richtungen verschieden weit herankommen können, so erhält man bei der Integration leicht induzierte Momente, die das ursprüngliche in passender Weise verkleinern. Weigle glaubt, die Polarisationsänderungen so erklären zu können. Es sollen demnach die Polarisationsmessungen unter Umständen ein Maß für die Abweichung der Moleküle von der Kugelgestalt bilden.

Die damals noch nicht bekannte Tatsache, daß sich für die verschiedensten Moleküle die Abhängigkeit in gleicher Weise darstellen läßt, mag eine solche sehr stark an das Modell gebundene Erklärung kaum noch ermöglichen. Vor allem aber stimmt der von Weigle aus dieser Rechnung für den Gaszustand extrapolierte Wert des Momentes von Chlorbenzol: $\mu_0 = 1{,}8 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. (nach (8): $\mu_0 = 1{,}64 \cdot 10^{-18}$ e. s. E., ferner: $\mu_{\text{Hexan}} = 1{,}61 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.) nicht mit der Erfahrung überein, daß sich die in Hexan gemessenen Momente meist wenig von den im Gaszustand bestimmten unterscheiden.

Wir haben anfangs selbst mit einem solchen einfachen Modell die Ergebnisse erklären wollen: in dem Lösungsmittel mit der DK $\varepsilon_a$ sitzt in der Mitte einer kleinen Kugel, in deren Innerem die DK $\varepsilon_i$ herrscht, ein Dipol der Stärke $\mu_0$. Die an der Grenzschicht infolge der Feldverzerrung entstehenden freien Ladungen ergeben ein Moment, das $\mu_0$ auf $\mu$ reduziert. Es gilt:

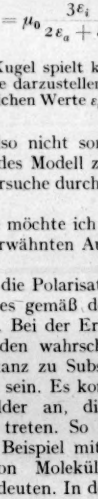
$$\mu = \mu_0 \frac{3\varepsilon_i}{2\varepsilon_a + \varepsilon_i}.$$

Der Radius der Kugel spielt keine Rolle. Um die Versuchsergebnisse darzustellen, muß man dem $\varepsilon_i$ und $\mu_0$ die unmöglichen Werte $\varepsilon_i = 11$, $\mu_0 = 0{,}74 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. erteilen.

Es scheint also nicht sonderlich aussichtsreich, ein passendes Modell zu finden, mit welchem man die Versuche durch Induktionseffekte erklären kann.

Zum Schlusse möchte ich noch kurz auf die als dritter Fall erwähnten Ausnahmen zu sprechen kommen.

So liegt z. B. die Polarisation von Azeton in $CCl_4$ höher, als es gemäß der $P_2$—$\varepsilon$-Kurve in Fig. 8 sein sollte. Bei der Erklärung dieser Erscheinungen werden wahrscheinlich stets spezielle, von Substanz zu Substanz verschiedene Annahmen nötig sein. Es kommt dabei auf die molekularen Felder an, die miteinander in Wechselwirkung treten. So könnte man etwa das vorliegende Beispiel mit Wolf (41) durch die Bildung von Molekülkomplexen nachstehender Form deuten. In der Literatur finden



sich auch Hinweise auf die Existenz einer entsprechenden Molekülverbindung. Doch braucht man, um die Änderung der Polarisation zu erklären, gar nicht die Existenz einer stabilen Anlagerung anzunehmen. Es genügt vollkommen

1) Nach einer von G. Otterbein im hiesigen Institut ausgeführten Messung.

2) Zum Beispiel weist das Feld von $p$-Dichlorbenzol in Abständen seines eigenen Durchmessers noch Gebiete großer Feldstärken auf.

3) Die Darstellung der Experimente durch die (quadratische) Gleichung (8) wird etwas verbessert, wenn man annimmt, daß durch diese Kerreffektausrichtung noch eine zusätzliche Verminderung der Polarisation in $CS_2$-Lösungen erfolgt.

eine mittlere zeitliche Zusammenlagerung (vgl. Debye und Falkenhagen (42)].

Die dem Azeton entsprechende Substanz Benzophenon zeigt in $CCl_4$ denselben Effekt, nur entsprechend der größeren sterischen Abschirmung durch die Benzolringe in geringerem Maße.

Für andere Stoffe ergeben die benzolischen Lösungen besondere Werte:

Moleküle, wie Dichloräthan und *p*-Xylendichlorid, deren ähnlicher Bau[1]) eine analoge Beeinflussung von vornherein vermuten läßt, zeigen eine auffällige Vergrößerung der Polarisation. Snoek und van Arkel (loc. cit.) möchten diesen Effekt dadurch erklären, daß der Bau des Benzolringes etwa infolge der Doppelbindungen ein in näherer Nachbarschaft sehr starkes molekulares Feld bedingt. Es wäre dann ähnlich, als ob die Moleküle sich in einem zwar „makroskopisch dipollosen, doch mikroskopisch sehr starke Felder enthaltenden" Mittel befinden. Dabei scheint es, daß nur Moleküle mit frei drehbaren Gruppen u. dgl. sehr auf solche Feldinhomogenitäten reagieren; denn andere Substanzen liefern in $C_6H_6$ normale $P_2$-Werte. Für die übrigen Lösungsmittel, etwa für $CS_2$ und $CCl_4$ sind die molekularen Felder viel geschlossener und symmetrischer gebaut. Würde man aber Diphenyl, Naphthalin oder *p*-Dichlorbenzol als Lösungsmittel verwenden (siehe auch S. 704, oben), so müssen sich ebenfalls für die Stoffe wie Dichloräthan usw. höhere $P_2$-Werte ergeben. Solche Messungen sind von van Arkel[2]) ausgeführt worden.

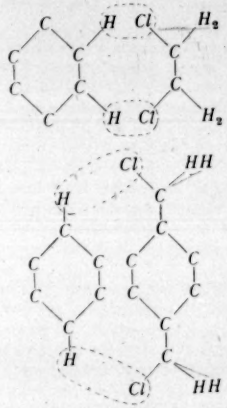
Doch könnte man sich für Dichloräthan und *p*-Xylylendichlorid auch eine andere Deutung zurechtlegen. Es ist nämlich entsprechend beistehender Figur eine Beeinflussung der „freien Drehbarkeit" zu erwarten. Die chemische Affinität zwischen *H* und *Cl* bewirkt, daß im Mittel die „*Cis*-Lage" etwas bevorzugt wird. Doch müssen über diese Vorstellung noch weitere Experimente entscheiden. Sie sind beabsichtigt.

Für den höheren Wert von Nitrobenzol in Dekalin läßt sich eine Erklärung leicht finden, wenn man annimmt, daß im verwendeten Dekalin noch Spuren von Tetralin enthalten waren.

Es scheinen jedenfalls vorläufig zur Deutung einer jeden Abweichung vom allgemeinen „Typus" besondere Annahmen notwendig. Um die einzelnen Erklärungen aber wirklich sicherzustellen, müßten jeweils eine ganze Reihe Kontrollversuche durchgeführt werden.

1) Die beiden Substanzen unterscheiden sich nur dadurch, daß die $CH_2Cl$-Gruppen das eine Mal durch den Benzolring getrennt sind.

2) Mündliche Mitteilung.



Hier möchte ich noch eine Bemerkung über die dipolfreien Lösungsmittelgemische anfügen. Untersucht man nur Substanzen, für die der reguläre Einfluß des Lösungsmittels vorherrscht, so werden diese Gemische die ihrer DK entsprechenden $P_2$-Werte liefern. Tritt jedoch für eine Komponente des Lösungsmittels und den gelösten Stoff eine besondere Wechselwirkung ein, so kann man nichts über den Wert von $P_2$ aussagen. Zum Beispiel könnte man also Nitrobenzol in $C_6H_6-CS_2$ messen und würde einen Wert auf der $\varepsilon-P_2$-Kurve finden. Für *s*-Dichloräthan in $C_6H_6-CS_2$ dagegen würde sich kein bestimmter Wert von $P_2$ voraussagen lassen.

## VII. Zusammenfassung.

Für DK-Messungen an Flüssigkeiten wurde eine Apparatur besonders hoher Meßgenauigkeit gebaut. Mit dieser ließ sich die Abhängigkeit der Molekularpolarisationen gelöster Substanzen vom Lösungsmittel nachweisen. Die genaue Besprechung der bei solchen Dipolmessungen in Frage kommenden Fehlerverhältnisse zeigte, daß die gefundenen Variationen der Polarisationswerte außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Darüber hinaus konnten sogar noch gewisse Gesetzmäßigkeiten festgestellt werden.

In der Diskussion wurden einige Betrachtungen über die mögliche Deutung der experimentellen Ergebnisse angefügt. Man kann verschiedene Einflüsse des Lösungsmittels auf die gelöste Substanz unterscheiden. Die wesentlichste Einwirkung scheint lediglich eine Funktion der DK der Lösungsmittel zu sein. Für die prozentuale Verringerung konnte eine empirische, für viele Substanzen gültige Gleichung aufgestellt werden. Diese gestattet in vielen Fällen, daß man auch für Stoffe, die als Gas

nicht gemessen werden können, das Dipolmoment des freien Moleküls aus Experimenten an Lösungen extrapolieren kann.

Weiter wurde versucht, eine (theoretische) Erklärung der gefundenen Gesetzmäßigkeit zu geben. Die sympathischste Deutung scheint vorläufig die Annahme eines „Sättigungseffektes" in den elektrischen Feldern der Dipole zu sein in Analogie zur Theorie der DK verdünnter Elektrolytlösungen. Eine solche Erklärung könnte zu einer Abschätzung der elektrischen Feldstärken führen, bei denen die Änderung der optischen Polarisierbarkeit eines Moleküls wesentlich wird.

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1930 bis 1933 in dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Debye, möchte ich für die Anregung dazu und für die dauernde Förderung meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ebenso danke ich Herrn Dr. H. Sack bestens für die stets bereitwilligst erteilten Ratschläge.

### Literaturverzeichnis.

1) J. W. Williams, Physik. Zeitschr. **29**, 174, 1928.
2) A. Weißberger und R. Sängewald, Physik. Zeitschr. **30**, 792, 1929.
3) L. Lange, Zeitschr. f. Phys. **33**, 169, 1925 und Göttinger Diss. 1918.
4) L. Meyer, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **8**, 27, 1930.
5) K. L. Wolf, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **2**, 39, 1929.
6) H. Ulich und W. Nespital, Zeitschr. f. Elektrochem. **37**, 559, 1931 und W. Nespital, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **16**, 153, 1932.
7) J. W. Williams und R. J. Allgeier, Journ. Am. Chem. Soc. **49**, 2416, 1927.
8) E. Bretscher, Physik. Zeitschr. **32**, 765, 1931.
9) A. Weißberger und R. Sängewald, loc. cit. E. Bretscher, Helv. Phys. Acta **2**, 257, 1929 und L. Meyer, loc. cit. u. a.
10) L. Tiganik, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **13**, 425, 1931.
11) G. Hedestrand, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **2**, 428, 1929.
12) Z. B.: A. Parts, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **10**, 264, 1930.
13) R. Goldammer, Physik. Zeitschr. 33, 361, 1932; Leipziger Diss. 1932. Vgl. auch P. Debye: Polare Molekeln, S. 46.
14) H. Müller und H. Sack, Physik. Zeitschr. **31**, 821, 1930.
15) E. Bretscher, loc. cit.
16) Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik.
17) C. P. Smyth und S. O. Morgan, Journ. Am. Chem. Soc. **50**, 1547, 1928.
18) L. Hartshorn und D. A. Oliver, Proc. roy. Soc. Lond. (A) **123**, 664, 1929.
19) C. P. Smyth und S. O. Morgan, loc. cit.
20) C. P. Smyth, E. W. Engel und E. Bright Wilson jr., Journ. Am. Chem. Soc. **51**, 1736, 1929.
21) A. E. van Arkel und J. L. Snoek, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **18**, 159, 1929.
22) G. Briegleb, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **16**, 276, 1932.
23) C. T. Zahn, Physik. Zeitschr. **33**, 686, 1932.
24) R. Sänger, Physik. Zeitschr. **27**, 556, 1926.
25) R. Sänger, Physik. Zeitschr. **32**, 20, 1931 und Helv. Phys. Acta **3**, 161, 1930.
26) Ghosh, Mahanti und Sen Gupta, Zeitschr. f. Phys. **54**, 711, 1929.
27) H. Menke, Physik. Zeitschr. **33**, 593, 1932 und Diss. Leipzig.
28) E. Amaldi, Physik. Zeitschr. **32**, 914, 1931.
29) K. Higasi, Abstracts Bull. I. P. C. R. **12**, Jan. 1933.
30) H. A. Stuart und H. Volkmann, Zeitschr. f. Phys. **83**, 461, 1933.
31) J. Rolinski, Physik. Zeitschr. **29**, 658, 1928.
32) W. Herold und K. L. Wolf, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **12**, 165, 1931.
33) A. E. van Arkel, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas **51**, 1081, Novembre 1932.
34) K. L. Wolf, loc. cit.
35) F. Maske, Physik. Zeitschr. **28**, 533, 1927.
36) H. Sack, Physik. Zeitschr. **28**, 199, 1927, Diss. Zürich.
37) W. Voigt, Annalen **69**, 297, 1899.
38) G. Briegleb, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **14**, 110, 1931.
39) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **63**, 540, 1930.
40) J. Weigle, Helv. Phys. Acta **6**, 68, 1933.
41) K. L. Wolf, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **2**, 53, 1929.
42) P. Debye und H. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 121, 1928.

(Eingegangen 20. Juli 1933.)

## Über eine Methode zur Bestimmung des Koeffizienten der als Selbstinduktion gemessenen Gegeninduktion.

Von L. M. Chatterjee.

Der direkteste Weg, eine unbekannte Gegeninduktion zu bestimmen, ist Felicis Methode der Gegeneinanderschaltung. Das Gegeninduktionsnormal[1]), welches in Gegeneinanderschaltung zu der unbekannten Gegeninduktion gebraucht wird, muß einer stets veränderlichen Einstellung fähig sein, und die Methode ist in ihrem Anwendungsbereich begrenzt durch den Höchstwert des verfügbaren Normal. Andere gebräuchliche Methoden sind angegeben von Maxwell und Campbell; diese benötigen ebenfalls ein Gegeninduktionsnormal. Fehlt ein solches Normal, so können mit den obenerwähnten Methoden keine Vergleichsmessungen vorgenommen werden.

Eine Methode zur Bestimmung von Gegeninduktion, die als Selbstinduktion gemessen wird und nicht notwendigerweise den Gebrauch eines Gegeninduktionsnormals einschließt, wurde von Russell[2]) und Towbridge[3]) eingeführt. Mit dieser Methode werden die auftretenden Selbstinduktionen einmal mit Hintereinanderschaltung der Spulen und dann nach einer Umschaltung gemessen, so daß der Effekt der gegenseitigen Induktion umgekehrt wird. Der Hauptnachteil ist dabei, daß in vielen Fällen die benutzte Brücke zur Messung sehr großer wie auch kleiner Selbstinduktionen imstande sein muß.

Die vorliegende Methode basiert auf der zuerst von Maxwell hervorgehobenen Erscheinung[4]), daß die Induktivität der Primärspule einer Gegeninduktion in ihrem effektiven Wert um einen Betrag von $\Delta L_1 = \frac{M^2\omega^2 L_2}{L_2^2\omega^2 + S^2}$ vermindert wird (und der Widerstand der Primärspule vermehrt wird um einen effektiven Wert von $\Delta P = \frac{M^2\omega^2 S^2}{L_2^2\omega^2 + S^2}$), wenn die Sekundärspule kurzgeschlossen wird, wobei $L_1$, $P$ die Selbstinduktionen und der Widerstand der Primärspule bzw. $L_2$, $S$ die entsprechenden Größen der Sekundärspule sind und $\omega = 2\pi\nu$ die Frequenz des Wechselstroms von der verwendeten Stromquelle.

Wenn wir jetzt Induktivität und Widerstand der Primärspule bei geöffneter Sekundärspule und nachher bei geschlossener Sekundärspule messen, und wenn wir die Veränderung der Induktivität $\Delta L_1$ nennen, dann gilt

$$\Delta L_1 = \frac{M^2\omega^2 L_2}{S^2 + \omega^2 L_2^2}. \qquad (1)$$

Wenn jetzt die Sekundärspule in die Meßbrückenanordnung eingeschaltet und das obige Verfahren wiederholt wird, so werden wir haben:

$$\Delta L_2 = \frac{M^2\omega^2 L_1}{P^2 + \omega^2 L_1^2}, \qquad (11)$$

von (1)

$$\omega^2 = \frac{S^2\Delta L_1}{M^2 L_2 - L_2^2\Delta L_1}$$

und von (11)

$$\omega^2 = \frac{P^2\Delta L_2}{M^2 L_1 - L_1^2\Delta L_2}$$

woraus durch Gleichsetzung

$$M^2 = \frac{S^2 L_1^2 - P^2 L_2^2}{\frac{S^2 L_1}{\Delta L_2} - \frac{P^2 L_2}{\Delta L_1}}.$$

Diese Methode der Berechnung von $M$ erfordert keine Kenntnisse der Frequenz der Wechselstromquelle, aber die Einzelbestimmung der Veränderungen in den Selbstinduktivitäten ist abhängig von der Frequenz; die Beziehung zwischen Frequenz und Induktivitätsänderung für einen bestimmten Wert von $M$ und $S$ zeigt klar an, daß bei höheren Tonfrequenzen die Veränderung größer ist und daß eine geringfügige Frequenzschwankung die in Erscheinung tretende Induktivität nicht merkbar ändern wird.

Mit einem gewöhnlichen Summer und Telephon kann die Minimumstellung sehr wohl erreicht werden.

Die Selbstinduktionen und ihre Veränderungen sind mit verschiedenen Brücken gemessen worden, wie sie beispielsweise Owen, Anderson und Heaviside ausgearbeitet haben; die von den beiden ersteren Forschern angegebenen Methoden geben $L$ nur in Abhängigkeit von Widerstand und Kapazität. Drei Arten von Wechselstromquellen wurden angewandt:

1. Summer oder elektro-magnetische Unterbrecher, von denen keine rein sinusförmige

1) Bezeichnungen wie in Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Phys.
2) Electrician **33**; 5, 1894.
3) Phys. Rev. **18**, 184, 1904.
4) Phil. Trans. Roy. Soc. **155**, 459, 1865.

Wellenform erhalten wird, aber die Frequenz bleibt für viele Zwecke ungefähr konstant.

2. Dreielektrodenröhren in Generatorschaltung, bei welchen die Wellenform des erhaltenen Stromes in guter Annäherung eine Sinuswelle ist und wobei die Frequenz bemerkenswert konstant bleibt.

3. Rohre mit Stimmgabelerregung, von welcher, wenn die elektrischen Verhältnisse richtig sind, eine außerordentliche Frequenzkonstanz aufrechterhalten wird.

Das bei allen Beobachtungen verwendete Anzeigeinstrument war ein Telephon. Versuche auf Grund der vorliegenden Methode gaben bei Verwendung verschiedener Brückenanordnungen für die Induktionsmessung Werte für eine bestimmte Gegeninduktion, welche gut übereinstimmten mit dem Wert, der durch die anderen gebräuchlichen Methoden erhalten wurde, die wir zu Beginn diskutierten.

Die Methode ist anwendbar in Fällen, wo alle Konstanten der Gegeninduktion, d. h. Widerstände, Selbstinduktionen der Primär- und Sekundärspule und die gegenseitige Induktion zu bestimmen sind; in solchen Fällen ist eine besondere Brückenmessung für die Gegeninduktion nicht nötig; vielmehr können die Werte aus den beobachteten Änderungen errechnet werden.

Wenn der Kopplungskoeffizient $K$ einer gegenseitigen Induktionsanordnung bestimmt werden soll, liefert die Methode für

$$K^2 = \frac{M^2}{L_1 L_2} = \frac{\frac{S^2 L_1}{L_2} - \frac{P^2 L_2}{L_1}}{\frac{S^2 L_1}{\Delta L_2} - \frac{P^2 L_2}{\Delta L_1}}$$

und sämtliche Unbekannten könnten mit derselben Versuchsanordnung gemessen werden.

Patna (Indien), Physics Laboratory Science College.

(Eingegangen 13. März 1933.)

## Bemerkungen zur Arbeit: H. Graziadei, „Studie über die Methodik der Ionenzählung“[1].

Von O. H. Gish.

Wenn man nach der Ebertschen Methode die Zahl der kleinen (leichtbeweglichen) Ionen bestimmt, so werden stets auch weniger leichtbewegliche Ionen mit abgefangen. Der hiervon herrührende Fehler in der Ionenzahl ist häufig so groß, daß er nicht mehr vernachlässigt werden darf. Die in der zitierten Arbeit beschriebenen Versuche von H. Graziadei sind zum Teil dazu durchgeführt worden, um die Größe dieses Fehlers unter verschiedenen Versuchsbedingungen sicherzustellen. Seine Ergebnisse und Schlüsse führen zu so überraschenden Folgerungen, daß einige Bemerkungen hierüber gerechtfertigt erscheinen dürften.

Die Beobachtungen wurden in einer Gegend (Leutasch bei Seefeld in Tirol) ausgeführt, wo atmosphärische Verunreinigungen zweifellos in sehr geringen Mengen vorkommen; daher würde man erwarten, daß Langevin-Ionen und vielleicht auch die intermediären Ionen nur einen entsprechend kleinen Fehler bei der Ionenzählung nach Ebert verursachen. Es wurde jedoch ein ziemlich ausgesprochener Effekt beobachtet, den H. Graziadei auf das Vorkommen von intermediären Ionen ($K \geqq 0{,}01$ cm$^2$ sec$^{-1}$ volt$^{-1}$) zurückführt. Nachdem nun eine ziemlich große Zahl von solchen Ionen erforderlich wäre, um bei den vorliegenden Versuchsbedingungen den beobachteten Effekt zu erzeugen, so knüpft sich an Graziadeis Schlußfolgerungen erhebliches Interesse.

Der Zylinderkondensator, in welchem die Ionen bei seiner Anordnung abgefangen wurden, hatte eine axiale Elektrode von 10 cm Länge. Durch eine entsprechende Zusteckvorrichtung konnte die totale wirksame Länge der axialen Elektrode auf 30 cm gebracht werden. Nun wurden abwechselnd Beobachtungen mit der kurzen und der langen Elektrode durchgeführt, wobei die angewendeten Potentialdifferenzen so gewählt waren, daß in beiden Fällen Ionen bis zur selben Grenzbeweglichkeit $k^*$ vollständig abgefangen werden sollten. Es wurden also alle Ionen von größerer Beweglichkeit als $k^*$ aus dem durch den Kondensator fließenden Luftstrom durch das elektrische Feld vollständig, von den Ionen mit Beweglichkeiten kleiner als $k^*$ nur ein Teil abgefangen. Der Anteil der letztgenannten an dem im Kondensator beobachteten elektrischen Strom ist $4\pi\gamma V e \sum NK$ (vgl. W. F. G.

1) Physik. Zeitschr. **34**, 82–88, 1933.

Swann)[1]); in diesem Ausdruck bedeutet $V$ die durchschnittliche Potentialdifferenz zwischen Außen- und Innenelektrode, $K$ die Beweglichkeit und $N$ die entsprechende Ionenzahl pro ccm für jede Gruppe von Ionen, deren Beweglichkeit $K < k^*$; $\gamma$ ist ein Faktor, dessen numerischer Wert von der Gestalt des Kondensators abhängt. Wenn der Luftstrom turbulent ist, würde dieser Faktor $\gamma$ (man könnte ihn etwa „Leitfähigkeitsfaktor" nennen) auch von dem Grade der Turbulenz abhängen.

Bei der üblichen Art der Berechnung der Ionenzahl pro ccm (Ionendichte) wird die gesamte Aufladung (bzw. Entladung) des Systems pro Zeiteinheit dividiert durch die Ladung des Ions ($e$) und die Fördermenge ($\omega$) in ccm/sec. Die so berechnete Ionendichte ($n^*$) ist größer als die wahre Ionendichte ($n$) derjenigen Ionen, für welche $K > k^*$, und zwar um den Betrag

$$\frac{4\pi\gamma V}{\omega}\sum NK.$$

Man erkennt daraus, daß für zwei Kondensatoren (1) und (2), bei denen die Bedingungsgleichung $\frac{\gamma_1 V_1}{\omega_1} = \frac{\gamma_2 V_2}{\omega_2}$ erfüllt ist, der von den mitabgefangenen Großionen (mit Beweglichkeiten $K < k^*$) herrührende Fehler in beiden Kondensatoren gleich groß sein muß für jede gegebene Ionenverteilung. Dies gilt, solange die Grenzbeweglichkeit $k^*$ für beide Kondensatoren gleich groß gewählt wird; denn es ist[2])

$$\frac{4\pi\gamma V}{\omega} = \frac{1}{k^*}.$$

Es scheint, daß diese Bedingung bei den Versuchen von H. Graziadei annähernd erfüllt war (vgl. die Überschriften seiner Tabellen III und IV, l. c. S. 85).

Wie konnte es dann dazu kommen, daß er systematische Unterschiede zwischen den beiden Kondensatoren (von 15 bzw. 33 Proz.) beobachtet.

Bedauerlicherweise ist keine befriedigende Antwort auf diese Frage gefunden worden – es sei denn, daß in seinem Apparat durch irgendwelche Ursachen turbulente Luftströmung hervorgerufen war.

Wenn seine Versuchsbedingungen so gewesen wären, daß die gefundenen Differenzen ausschließlich auf die intermediären Ionen zurückzuführen wären, so müßte deren Zahl (bei Annahme einer mittleren Beweglichkeit der intermediären Ionen von 0,01 $cm^2 sec^{-1} volt^{-1}$) größer sein als das Maximum, das von F. Schachl[1]) beobachtet worden ist.

Überdies würde die Abweichung von 8 Proz. die Graziadei auf der Hafelekarspitze (l. c., S. 86) beobachtete, wo gleichzeitig 80 intermediäre Ionen pro ccm gefunden wurden, eine Zahl von nur 20 Leichtionen pro ccm bedingen, wenn $K$ für intermediäre Ionen mit 0,01 $cm^2$/sec volt angenommen wird oder, wenn die Leichtionenzahl zu 500 angenommen würde, müßte dann die Beweglichkeit der intermediären Ionen mit 0,25 $cm^2 sec^{-1} volt^{-1}$ angesetzt werden.

Nach diesen Überlegungen scheint es unwahrscheinlich, daß die beobachteten Effekte durch intermediäre oder Langevin-Ionen verursacht sind, es sei denn, daß die Turbulenz des Luftstroms so groß und solcher Art war, daß die wirkliche Grenzgeschwindigkeit bei der langen Elektrode vielleicht um eine Zehner-Potenz kleiner war als bei der kurzen Elektrode.

Die Bedeutung der vorliegenden Ergebnisse kann erst dann beurteilt werden, wenn dieses Paradoxon geklärt sein wird.

Washington D. C., Department of Terrestrial Magnetism, Carnegie Institution of Washington.

Bemerkung zu vorstehender Arbeit:

Herr O. H. Gish war so freundlich, mir die vorstehende Arbeit in englischer Sprache zur Einsichtnahme zu senden. Sie wurde von mir ins Deutsche übersetzt. H. Graziadei wird im Laufe des Sommers 1933 ergänzende Messungen mit seinem Apparate ausführen, um die von Herrn Gish hervorgehobenen Unstimmigkeiten womöglich zu klären.

Innsbruck, Institut für Strahlenforschung der Universität, den 7. Juli 1933.

V. F. Hess.

(Eingegangen 11. Juli 1933.)

1) W. F. G. Swann, Terr. Magn. **19**, 81–85, 1914.
2) Terr. Magn. **19**, 88, 1914.

1) Gerlands Beitr. z. Geoph. **38**, 206, 1933.

## Beiträge zur Spektralanalyse mit Hilfe von empfindlichen in dem der Glasoptik zugänglichen Gebiet liegenden Linien.

### Untersuchungen am Funkenspektrum hochprozentiger Beryllium- und Nickeleisenlegierungen.

Von Wilhelm Kraemer.

Hier soll über die Ergebnisse einiger Untersuchungen am Funkenspektrum einer hochprozentigen *Be-Fe*- und einer hochlegierten *Ni-Fe*-Legierung berichtet werden. Da eine Beschreibung des verwandten Instrumentariums[1]) und ein zusammenfassender Bericht über die Möglichkeiten der Spektralanalyse mit Hilfe in der Glasoptik zugänglichem Gebiet liegender Linien[2]) bereits an anderer Stelle erschienen ist genügt es, hier zur Orientierung die optischen und elektrischen Daten des Instrumentariums kurz anzuführen.

Spektrograph: Geradsichtsprisma nach Amici mit fünf Einzelprismen.

Kameraobjektiv: Verkittetes Triplet, Brennweite 35 mm, Apertur 0,11.

Auflösungsvermögen: Etwa 6000.

Dispersion: Etwa 10 AE/mm bei 3800.

Plattenformat: $4^1/_2 \times 6$.

Hochspannungsanlage: Induktorium von Pfeiffer, Wetzlar, Type 9 FD, Funkenlänge 50 mm, Deprozunterbrecher, Primärspule 146 Wdg. 1,6 mm, 0,16 Ohm, Sekundärspule 27300 Wdg. 0,15 mm, 5200 Ohm, Betriebsspannung 8 V 5 A, Kapazität Leidener Flasche etwa 1400 cm.

Auswertung der Spektrogramme durch graphische Intrapolation nach Hartmann mit Hilfe der Wasserstofflinien einer Geißlerröhre und der im Spektrum der untersuchten Legierungen beobachteten, als internationale Wellennormalen anerkannten Linien des Eisenspektrums.

Platte Hauff-Flavin, Belichtungsdauer einige Sekunden.

In den Spektren der untersuchten Legierungen beobachtete charakteristischen Linien der festgestellten Elemente.

Beryllium.

| Kleiner Spektrograph | Kayser (1) | Löwe (2) | Smith (3) | Twyman (4) | Gramont (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| 4709 | 4708,71 | — | 4709,0 | — | — |

Gehört dem Bandenspektrum des *Be* an. Die von Löwe als „letzte Linie" für *Be* angegebene Linie 4572,7 *Be* I konnte bis jetzt nicht beobachtet werden.

| Kleiner Spektrograph | Kayser (1) | Löwe (2) | Smith (3) | Twyman (4) | Gramont (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Magnesium. | | | |
| 4730 | 4730,2 | — | — | — | — |
| | | Kupfer. | | | |
| 5700 | 5700,25 | — | 5700,2 | — | — |
| | | Mangan. | | | |
| 5420 | 5420,366 | — | — | — | — |
| 4055 | 4055,554 | — | — | 4055,7 | — |
| 3810 | 3809,599 | — | — | — | — |
| | | Titan. | | | |
| 5065 | 5064,66 | — | — | 5064,4 | — |
| 5020 | 5020,027 | — | — | — | — |
| 4650 | 4650,020 | — | — | — | — |
| 4315 | 4314,807 | — | — | 4315,4 | — |
| 4300 | 4300,058 | — | — | 4300,2 | — |
| 3925 | 3924,531 | — | — | — | — |
| 3685 | 3685,190 | 3685,2 | — | 3685,3 | — |
| 3643 | 3642,680 | — | — | 3642,8 | — |
| | | Zirkon. | | | |
| 5620 | 5620,13 | — | — | — | — |
| 4740 | 4739,477 | — | 4739,5 | 4739,5 | 4739,5 |
| 4500 | 4499,904 | — | — | — | — |
| 4440 | 4440,45 | — | — | — | — |
| 3890 | 3890,317 | — | — | — | — |

1) S. Zeitschr. f. Instrumentenkunde **52**, H. 10, 1932; Teil II erscheint demnächst.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 1931 und 2, 1932.

| Kleiner Spektrograph | Kayser (1) | Löwe (2) | Smith (3) | Twyman (4) | Gramont (5) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Arsen. | | | |
| 5825 | 5825,8 | — | — | — | — |
| 4915 | 4915,3 | — | — | — | — |
| 4630 | 4629,9 | — | — | — | — |
| 4432 | 4431,6 | — | — | — | — |
| 4412 | 4412,1 | — | — | — | — |
| 4353 | 4352,9 | — | — | — | — |
| 4209 | 4209,4 | — | — | — | — |
| | | Antimon. | | | |
| 5640 | 5639,76 | — | — | — | — |
| 5240 | 5239,4 | — | — | — | — |
| 4219 | 4219,1 | — | — | — | — |
| 4140 | 4140,63 | — | — | — | — |
| 3638 | 3637,83 | — | — | — | — |
| | | Wismut. | | | |
| 5210 | 5209,29 | — | — | — | — |
| 4730 | 4729,9 | — | — | — | — |
| 4722 | 4722,2 | — | 4722,2 | — | 4722,5 |
| 4328 | 4328,6 | — | — | — | — |
| 4260 | 4259,64 | — | — | — | — |
| | | Blei. | | | |
| 5545 | 5544,8 | — | — | — | — |
| 4020 | 4019,64 | — | — | — | — |
| 3740 | 3739,950 | — | — | — | — |
| | | Phosphor. | | | |
| 4590 | 4589,8 | — | — | — | — |
| 4080 | 4080,0 | — | — | — | — |
| 4060 | 4059,3 | — | — | — | — |
| | | Schwefel. | | | |
| 4142 | 4142,24 | — | — | — | — |

In den zur Untersuchung gelangten beiden Legierungen konnten festgestellt werden:

Nickeleisenlegierung.

| Element | *Co* | *As* | *Sb* | *Bi* | *Pb* | *P* | *S* | *Ca* | *Mg* | *Al* | *C* | *Si* | *Ti* | *Zr* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Linienzahl | 38 | 7 | 5 | 5 | 3 | 3 | 1 | 6 | 1 | 1 | 3 | 4 | 13 | 8 |

Beryllium-Eisenlegierung.

| Element | *Be* | *Mg* | *Cu* | *Mn* | *Ti* | *Zr* | *Fe* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Linienzahl | 1 | 1 | 1 | 3 | 8 | 5 | 65 |

Als internationale Wellennormalen anerkannt im Spektrum der Beryllium-Eisenlegierung (Zusammensetzung etwa 82 Proz. *Be*, 18 Proz. *Fe*): 24 *Fe*-Linien. Im Spektrum der *Ni-Fe*-Legierung (etwa 75 Proz. *Ni*, 25 Proz. *Fe*): 49 *Fe*-Linien. Charakteristische Linien für die außer den Elementen *Be, As, Sb, Bi, P, S* noch festgestellten Verunreinigungen sind bereits früher zusammengestellt und deshalb hier nicht nochmal einzeln aufgeführt worden.

Zum Schluß möchte ich nicht unterlassen, den Firmen Leitz, Seibert, Pfeiffer und Röchling in Wetzlar, Dr. Carl Leiss in Berlin-Steglitz und A. Hilger, London, sowie insbesondere Herrn Prof. Dr. F. Dessauer, Frankfurt a. M. und dem dortigen Institut für physikalische Grundlagen der Medizin, auch an dieser Stelle für tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

### Literaturverzeichnis.

1) Kayser, Handbuch V, VI, VII. Kayser, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektra aller Elemente.
2) F. Löwe, Atlas der letzten Linien der wichtigsten Elemente.
3) Smith, Visual lines for spectrum analysis. London 1923. A. Hilger.
4) F. Twyman, Wavelength tables for spectrum analysis. London 1931. A. Hilger.
5) Siehe (4), Tabellen nach Gramont.

Gießen, im Juli 1933.

(Eingegangen 14. Juli 1933.)

## Sperrschichtphotoeffekt und die Einsteinsche Beziehung.

Von F. v. Kőrösy und P. Selényi.

(Tungsram-Forschungslaboratorium, Ujpest bei Budapest.)

Die Frage, ob verschiedenfarbige Lichter an Sperrschichtphotozellen verschiedene Effekte verursachen, haben wir vor 2 Jahren an Selenzellen experimentell untersucht[1]) und fanden, daß dies tatsächlich der Fall ist. Das Resultat ließ sich sehr wohl durch die Annahme erklären, daß im Primärakt ein Lichtquant der Frequenz $\nu$ einen Elektron – gemäß der Einsteinschen Beziehung –, die kinetische Energie $h\nu$ erteilt, womit das Elektron sowohl die Übertrittsarbeit in die Vorderwand, als auch die zwischen Halbleiter und Vorderwand entstehende, bremsende Potentialdifferenz zu überwinden vermag. Diese Annahme führte zu der notwendigen Forderung, daß erstens der Kurzschlußstrom der Zelle mit der Beleuchtung nur anfangs linear, später langsamer anwachsen muß, zweitens daß die Leerlaufspannung außer der Beleuchtungsstärke auch von der Farbe des Lichtes abhängt. Beide Forderungen wurden experimentell bestätigt.

A. Goldmann und M. Lukasiewitsch[2]) haben in ihren Versuchen an Kupferoxydulzellen diesen „Farbeneffekt" nicht auffinden können. Andererseits fand P. R. Gleason[3]) auch an Selenzellen keinen Farbeneffekt. Da die Gültigkeit der Einsteinschen Gleichung wesentlich zum Verständnis des Sperrschichteffektes beiträgt, wollen wir die Bedingungen genauer erörtern, unter welchen der Farbeneffekt überhaupt zu erwarten ist. Indem wir diese Bedingungen zu verwirklichen versuchten, ist es uns gelungen, den Farbeneffekt auch an einer Siemensschen Kupferoxydul-Vorderwandzelle mit großer Wahrscheinlichkeit zu realisieren.

Die Leerlaufspannung einer Sperrschichtzelle kommt so zustande, daß alle Elektronen, die in die Vorderwand gelangen, von dort in der Flußrichtung wieder in den Halbleiter zurückfließen, wobei sich an der Sperrschicht die der Flußcharakteristik entsprechende Spannung einstellt. Gerade diese Spannung wirkt aber gleichzeitig bremsend auf die primär vom Halbleiter der Sperrschicht zufliegenden Elektronen. Von ihrer ursprünglichen kinetischen Energie ist also erstens die Übertrittsarbeit, zweitens aber diese Bremsspannung, gegen welche sie anlaufen müssen, abzuziehen. Blaues Licht erteilt den Elektronen rund 2,6 Volt kinetische Energie, rotes dagegen nur rund 1,8 Volt. Demnach werden von rotem Licht getriebene Elektronen eher abgebremst, als die vom blauen. Nur dann kann aber von einem Abbremsen (innerhalb der Meßgenauigkeit von 1 bis 2 Proz.) überhaupt die Rede sein, wenn die Bremsspannung, also die Leerlaufspannung der Zelle, mindestens 1 Proz. der treibenden Spannung beträgt. Es ist demnach ein Bremsen und a fortiori ein Unterschied im Bremsen der mit verschiedenen Farben erregten Elektronen um so eher zu erwarten: 1. je kleiner die Primärenergie der Elektronen war, also je länger die Wellenlänge der benutzten Lichter; 2. je mehr Bremsarbeit schon von der immer vorhandenen Übertrittsarbeit geleistet wurde, also bei je kürzeren Wellen die langwellige Grenze des Photoeffektes liegt; 3. je größere effektive Bremsspannung (Leerlaufspannung) an der Zelle unter den gegebenen Umständen, d. i. mit einigermaßen homogenem Lichte zu erreichen ist.

Nun sind alle drei Forderungen mit Selenzellen viel leichter erfüllbar als mit Kupferoxydulzellen. Die Selenzellen sind im Roten und zur Not auch noch im Infraroten genügend empfindlich, um etwa 100 mV zu erreichen, wogegen die Siemens-Vorderwandzelle hinter einem mittleren Rotfilter in vollem Sonnenlichte nur rund 3 mV Spannung ergab. Die langwellige Grenze der Selenzelle liegt nach Lange[1]) bei 850 m$\mu$, die der Kupferoxydulzelle jedoch bei 1250 m$\mu$. Schließlich ist die absolute Empfindlichkeit der Selenzellen bekanntlich der der Oxydulzellen im ganzen Spektrum weit überlegen. Unsere Versuche an Selenzellen konnten seinerzeit bis über 150 mV ausgedehnt werden; ziehen wir von den dem blauen Lichte entsprechenden 2,6 Volt die Übertrittsarbeit 1,5 Volt (entsprechend 850 m$\mu$) ab, so bleibt die treibende Spannung 1,1 Volt, woraus ersichtlich ist, daß unsere Bremsspannung rund 14 Proz. der treibenden Spannung erreichte. In der Arbeit von P. R. Gleason fehlt jede Angabe über die erreichte Spannung und über die Methode, womit die Kurven der verschiedenfarbigen Beleuchtung aufeinander bezogen sind. Goldmann und Lukasiewitsch suchten den Farbeneffekt an Oxydulzellen bei etwa 7 mV. Nun ist die treibende Spannung nach Abzug der Übertrittsarbeit für diese Zellen 1,6 Volt, so daß ihre wirksame Bremsspannung nur etwa 0,5 Proz. betrug. Es war also von vornherein äußerst unwahrscheinlich, daß bei dieser ganz verschwindenden

1) Physik. Zeitschr. **32**, 847, 1931; Ann. Phys. **13**, 703, 1932.
2) A. Goldmann u. M. Lukasiewitsch, Physik. Zeitschr. **34**, 66 u. 74, 1933.
3) P. R. Gleason, Rev. Scientific Instruments **3**, 558, 1932.

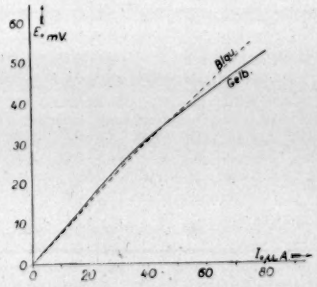
1) B. Lange, Naturwiss. **19**, 525, 1931.

Bremsspannung ein Unterschied in den Leerlaufspannungen nachzuweisen wäre. Daß die Autoren tatsächlich keinen fanden, ist also kein Argument gegen den von uns vorgeschlagenen Mechanismus, der nur bei höheren Spannungen das fächerförmige Auseinandergehen der Leerlaufspannung-Beleuchtungsstärke Kurven fordert.

Obwohl nach dem oben Gesagten die Oxydulzellen gewiß weit weniger zur Demonstration des Farbeneffektes geeignet sein mußten als die Selenzellen, haben wir dies doch versucht. Die spektrale Empfindlichkeitskurve der Siemenszelle ließ uns keine andere Wahl, als die Wirkung vom blauen und gelben Licht zu vergleichen, im roten war die Empfindlichkeit viel zu gering. Unsere Lichtquelle war eine 500-Watt-Glühlampe, die wir statt 110 Volt mit 120 Volt regulierter Spannung speisten. Hinter die Lampe stellten wir noch einen Hohlspiegel, womit wir die erreichbare Lichtstärke rund verdoppelten. Der Abstand zwischen Lampe und Zelle wurde verändert. Als Blaufilter benutzten wir das Zeiss sche „Monochromat A" und 1 ccm $FeSO_4$-Lösung, um die Wärmestrahlen zu schwächen, als Gelbfilter dieselbe $FeSO_4$-Lösung und das „Monochromat C" kombiniert mit dem Schottschen „Farbmeßgrün 1 mm". Die größte Schwierigkeit erwuchs uns dadurch, daß die Zelle in diesem starken Lichte auch dann große Spannungsermüdung (mehr als 20 Proz.) zeigte, wenn die Wärmestrahlen fast vollständig aus dem Lichte entfernt wurden. Diese Fehlerquelle konnten wir nur so umgehen, daß wir die Zelle samt Filtern hinter einem lichtdichten Momentverschluß brachten, nur etwa $^1/_{50}$ Sekunde belichteten und Spannung und-Stromstärke ballistisch maßen. Ein photographischer Momentverschluß war für unsere Zwecke nicht genau genug; statt dessen benutzten wir ein Pendel aus Messingblech, dessen Schwingungszeit sich durch Verstellen eines Gegengewichtes regulieren ließ. Das Pendel schwang zwischen einem feststehenden Messingblech und dem dicht hinter ihm stehenden Gehäuse mit der Photozelle. Beide Blechstücke sowie das Gehäuse waren derart durchlocht, daß in der Ruhelage des Pendels die Zelle Licht bekam. Nun wurde das Pendel aus der Ruhelage so weit entfernt, daß es die Öffnung verschloß und hier in einer Auslösevorrichtung hängenblieb. Beim Auslösen schwang es durch die Ruhelage hindurch auf die andere Seite, um dort automatisch festgeklemmt zu werden. Die Reproduzierbarkeit der Belichtungszeiten haben wir mit einer Cäsiumzelle und ballistischem Galvanometer untersucht, sie betrug bei etwa $^1/_{80}$ Sekunde Belichtungszeit 2 Proz.

Zur Messung des Stromes und der Spannung benutzten wir ein Spiegelgalvanometer ($1\,\text{mm} = 3 \cdot 10^{-10}$ Amp. $= 9 \cdot 10^{-8}$ Volt) mit daneben geschaltetem 100 Ohm bzw. davorgeschaltetem 25000 Ohm. Beide Widerstände waren so bemessen, daß wir angenähert den Strom als Kurzschlußstrom, die Spannung als Leerlaufspannung betrachten konnten.

Die Messung fing an, indem wir in das Gehäuse eine Cäsiumzelle setzten und, den Abstand der Lampe verändernd, die jeweilige, hinter Verschluß und Lichtfilter wirksame Lichtstärke bestimmten. Dann vertauschten wir die Cäsiumzelle mit der Siemens-Vorderwandzelle und maßen bei denselben Lampenstellungen als vorhin den Kurzschlußstrom und die Leerlaufspannung ballistisch. Wie in der früheren Mitteilung, betrachten wir jene gelbe bzw. blaue Lichtstärken als gleichwertig, welche denselben „idealen" Kurzschlußstrom (Kurzschlußstrom bei verschwindendem äußeren und Bahnwiderstand) bewirken. Wir tragen $i_0$, den gemessenen Kurzschlußstrom als Funktion der an der Cäsiumzelle gemessenen Lichtstärke auf und lesen am geradlinigen Anfang der Kurve ab, wieviel $\mu$A Kurzschlußstrom einem Skalenteil der Cäsiumzellenmessung entspricht. Mit diesem Faktor müssen wir nun die Cäsiumzelledaten multiplizieren, um auch dort den „idealen" Kurzschlußstrom ($I_0$) zu erhalten, wo die $i_0$-Kurve schon anfängt, von der Linearität abzubiegen.




Abhängigkeit der Leerlaufspannung einer Siemens-Kupferoxydul-Vorderwandzelle von der Lichtstärke des benutzten blauen bzw. gelben Lichtes. Die Lichtstärke ist, um vergleichbar zu sein, als idealer Kurzschlußstrom $I_0$ angegeben.

Schließlich tragen wir die vom gelben bzw. blauem Lichte verursachten $E_0$-Werte auf, in Abhängigkeit von diesem nunmehr vergleichbaren Maße der Beleuchtungsstärke, $I_0$. Wir haben mehrere solche Meßreihen ausgeführt und jedesmal gefunden, daß die blauen $E_0$-Werte

von etwa 35 mV an deutlich über die gelben zu liegen kommen. Um ganz sicher zu sein, daß die Zelle nicht etwa im blauen Lichte doch ein wenig ermüdet und deshalb nachher im gelben geringere $E_0$ erreicht, haben wir zuerst die gelbe und dann die blaue Serie aufgenommen. Die Kurven in der Figur zeigen das Resultat eines solchen Versuches. Nachdem die Ermüdung als Fehlerquelle schon ausgeschaltet ist, bleibt die Fehlergrenze ungefähr 2 Proz.; sie ist durch die Ungenauigkeit des Verschlusses und des Lampenstromes bedingt. Obwohl der Effekt nicht besonders groß ist, liegt er doch ungefähr in der richtigen Größenordnung außerhalb der Fehlergrenze und ließ sich reproduzieren. Wir halten es daher für sehr wahrscheinlich, daß der Farbeneffekt auch bei Kupferoxydulzellen vorhanden ist, und daß er besser nachweisbar wäre, wenn es uns gelänge, noch intensivere monochromatische Belichtung zu erzielen. Dies ist uns aber mit den gegebenen Hilfsmitteln im Blauen nicht möglich; besonders darum nicht, weil die Lichtstärke zeitlich bis auf 1 Proz. konstant sein muß.

Goldmann und Lukasiewitsch haben in ihrer zitierten Arbeit für die Abhängigkeit der Leerlaufspannung von der Lichtstärke die Formel

$$V = V_\infty \frac{L}{L + a}$$

($V$ = Spannung, $L$ = Lichtstärke, $V_\infty$ und $a$ Konstanten) angegeben. Die Formel enthält nicht die Wellenlänge des Lichtes, sie kann also keinen Farbeneffekt wiedergeben. Da es sich aber nur um eine Näherungsformel handelt, ist dies nicht überraschend. Tatsächlich finden ja schon die Autoren zwischen 2,5 und 26,3 mV an Selenzellen bis zu 8 Proz. Abweichung von der Formel; unsere eigene Messungen zwischen 6 und 180 mV lassen sich aber nur mit mehr als 25 Proz. Abweichung von der Formel erfassen.

## Zusammenfassung.

1. Es wurden die Gründe angeführt, welche das fächerförmige Auseinandergehen der Leerlaufspannung-Beleuchtungsstärke-Kurven der mit verschiedenen Farben belichteten Sperrschichtzellen erst bei höheren Spannungen erwarten lassen.
2. Es wurde experimentell äußerst wahrscheinlich gemacht, daß der genannte Effekt an Kupferoxydul-Vorderwandzellen oberhalb 35 mV tatsächlich auftritt.

Ujpest, den 18. Juli 1933.

(Eingegangen 25. Juli 1933.)

## Über eine neuartige Schaltanordnung bei Benutzung der Wheatstoneschen Brücke.

Von E. Hasché.

(Aus dem Röntgeninstitut am Rudolf-Virchow-Krankenhaus Berlin.)

Wynn-Williams[1]), Brentano[2]) u. a. schlugen zwecks Ausschaltung von Röhrenstörungen bei Benutzung von Verstärkerröhren die Anwendung zweier gleichartiger Verstärkerröhren in einer Wheatstoneschen Brücke vor. In abgeänderter Form fand diese Schaltung auch in dem von Bucky und dem Verfasser kürzlich durchgebildeten neuartigen Röntgenmeßgerät[3]) Anwendung. Schaltet man nun in den Anodenstromkreis dieser Anordnung ein empfindliches Galvanometer $t$ ein (Fig. 1) und kompensiert dessen Ausschlag mit einer (in der Figur nicht gezeichneten) passend gewählten, konstanten Gegenspannung, so ist bei Beobachtung der Nullage des Galvanometers $t$ und des Brückengalvanometers $f$ die Herkunft etwaiger Störungen, die das Brückengalvanometer $f$ aufweist, leicht feststellbar, die Anordnung ist also zur

### Störungsanalyse

verwendbar[4]). Eine solche ist bei komplizierten Schaltungen, wie der vorliegenden, sehr erwünscht, da es oft Mühe macht, die Herkunft von

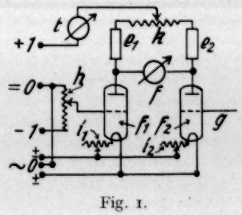



Fig. 1.

Störungen, die am Brückengalvanometer auftreten, schnell und sicher festzustellen. In Fig. 1 wird die Wheatstonesche Brücke von der Spannungsquelle + 1, — 0 gespeist. Die Brücke besteht aus den zwei gleichgroßen, festen Widerständen $e_1$ und $e_2$ und den beiden gleichartigen Verstärkerröhren $f_1$ und $f_2$. $k$ ist ein regulierbarer Widerstand zum Feinabgleich der Brücke.

1) C. E. Wynn-Williams, Proc. of the Cambr. Phil. Soc. **23**, 811, 1927.
2) J. Brentano, Zeitschr. f. Phys. **54**, 571, 1929.
3) G. Bucky und E. Hasché, Strahlentherapie 1933 (im Erscheinen).
4) Vgl. E. Hasché, Zeitschr. f. techn. Physik (im Erscheinen).

Der Rohabgleich geschieht durch Verstellung der dem Widerstand $h$ entnommenen negativen Gittervorspannung der Verstärkerröhre $f_1$, während an das Gitter $g$ der Verstärkerröhre $f_2$ die zu verstärkende Meßspannung gelegt wird. Die Widerstände $i_1$ und $i_2$ dienen zum annäherungsweisen Ausgleich etwaiger Verschiedenheiten der Heizfaden-Widerstände der Röhren, durch welche leicht Störungen hervorgerufen werden. Man kann nun $f$ so schalten, daß bei einer Änderung des inneren Widerstandes von $f_2$ die Ausschläge von $f$ und $t$ gleichsinnig erfolgen. Dann ergeben sich entgegengesetzt gerichtete Ausschläge von $f$ und $t$, wenn sich $f_1$ ändert (z. B. durch Änderung der Gitterspannung) und $f_2$ konstant bleibt. Auf die Störungsanalyse übertragen heißt das: bei gleichsinnigen Ausschlägen von $f$ und $t$ rühren die Störungen ausschließlich von $f_2$ her, bei ungleichsinnigen Ausschlägen ausschließlich von $f_1$. Man kann also durch diese Anordnung leicht erkennen, von welcher der beiden Verstärkerröhren etwaige Störungen des Brückengalvanometers herrühren. Allgemein sind folgende Fälle möglich:

1. $f$ und $t$ unveränderlich.
2. Gleichsinnige Änderungen von $f$ und $t$.
3. Ungleichsinnige Änderungen von $f$ und $t$.
4. $f$ unveränderlich, $t$ veränderlich.
5. $f$ veränderlich, $t$ unveränderlich.

Fall 1 ist uninteressant. Fall 2 und 3 ist soeben besprochen worden. Fall 4 zeigt die Störungen, die im Anodenstromkreis vorhanden sind und die durch Verwendung der Wheatstoneschen Brücke wirksam ausgeschaltet werden. Fall 5 tritt dann auf, wenn sich die Widerstände von $f_1$ und $f_2$ gegeneinander so ändern, daß der Gesamtwiderstand $W$ der Brücke ungeändert bleibt. Durch Anwendung der Kirchhoffschen Regeln erkennt man, daß das dann der Fall ist, wenn

$$f_2 = \frac{C - a \cdot f_1}{b + f_1} \qquad (1)$$

ist, wobei $f_1$ und $f_2$ die inneren Widerstände der Verstärkerröhren $f_1$ und $f_2$ sind, und die Konstanten folgende Werte haben:

$$\left.\begin{aligned} C &= W \cdot (e_1 + e_2) - e_1 \cdot e_2 \\ a &= e_2 - W \\ b &= e_1 - W \end{aligned}\right| \qquad (2)$$

Für alle Werte von $f_1$ und $f_2$, die der Gleichung (1) genügen, treten Störungen gemäß Fall 5 auf.

Haben alle vier Zweige der Brücke denselben Widerstand $d$, so ist der Gesamtwiderstand der Brücke ebenfalls gleich $d$ und Gleichung (1) wird zu:

$$f_1 \cdot f_2 = d^2. \qquad (3)$$

In dem Fall gleicher Widerstände für alle vier Brückenzweige ergeben sich also Störungen nach Fall 5, wenn die Widerstände der Röhren sich so ändern, daß ihr Produkt konstant bleibt.

Eine Beseitigung dieser Störungen ist grundsätzlich nicht möglich. Hiermit wird also die Grenze der Anwendbarkeit von Verstärkerröhren in einer Brückenanordnung, wie sie Fig. 1 darstellt, angezeigt.

Diese Störungen lassen sich nun mindestens um die Hälfte herabsetzen, wenn man die Galvanometer $f$ und $t$ in einem

Differentialgalvanometer

vereinigt. Denn die Ausschläge von $f$ und $t$ bei Störungen nach Fall 2 und 3 stehen stets in linearem Verhältnis zueinander, wie auch aus Fig. 2 hervorgeht, wo an eines der beiden Gitter der Verstärkerröhren bekannte Spannungen gelegt und die Ausschläge von $f$ und $t$ beobachtet worden sind. Wie man sieht, liegen diese auf einer Geraden. Wenn man nun die Empfindlichkeit von $t$ so wählt, daß die gegenseitigen Ausschläge von $f$ und $t$ bei diesem Versuch ihrem absolutem Wert nach einander gleich sind, so werden bei Zusammenschaltung von $f$ und $t$ in einem Differentialgalvanometer die Ausschläge von Fall 2 verdoppelt und diejenigen von Fall 3 kompensiert[1]). D. h. es wird die Empfindlichkeit der Anordnung verdoppelt, gleichzeitig aber werden alle Störungen, die von der Kompensationsröhre herrühren (Fall 3), vollkommen kompensiert. Da nun die Empfindlichkeit der Anordnung für die bisherigen praktischen Meßzwecke genügt[2]), kann man auf die

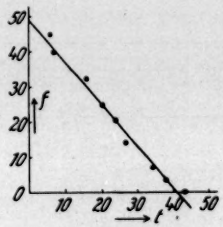


Fig. 2.

Verdoppelung der Empfindlichkeit verzichten und statt dessen die Instrumentenempfindlichkeit auf die Hälfte herabsetzen. Dadurch werden auch die — grundsätzlich unkompensierbaren — Störungen von Fall 5 auf die Hälfte herabgesetzt.

1) Bei unseren Versuchen verhielten sich die Empfindlichkeiten von $f$ : $t$ wie 1 : 36.
2) E. Hasché, l. c.

Oft sind die Störungen von Seiten der Kompensationsröhre (Fall 3) so gering, daß man sie vernachlässigen kann. Dann kann die Empfindlichkeit von $t$ so gewählt werden, daß die Empfindlichkeit der Anordnung verdreifacht wird. Es bleiben dann die Störungen von Fall 3 ihrer Größe nach bestehen, sie ändern nur ihr Vorzeichen. Unter Verzicht auf den Empfindlichkeitsgewinn können dann die Störungen von Fall 5 auf den dritten Teil herabgesetzt werden.

Damit ist die Grenze der Leistungsfähigkeit dieser Methode erreicht, weil bei weiterer Steigerung der Empfindlichkeit von $t$ die Störungen von Fall 3 vergrößert werden.

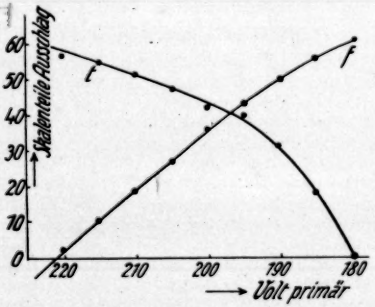



Fig. 3.

Einen weiteren Vorteil bietet die Schaltung mit Differentialgalvanometer bei der Kompensation von Störungen, die von der Heizung der Verstärkerröhren stammen. Wie schon oben erwähnt, sind auch die Röhren gleichen Fabrikats niemals betriebstechnisch identisch. Daher ergeben sich auch in der Schaltung mit Wheatstonescher Brücke Störungen, wenn sich die Heizspannung der Röhren ändert. Fig. 3 zeigt die Ausschläge von $f$ und $t$ in Abhängigkeit von der Primärspannung des Heiztransformators. Die Neigung der Kurve $f$ kann, wie der Versuch zeigt, durch Einstellung der Widerstände $i_1$ oder $i_2$ auf jeden beliebigen Wert gebracht werden. Jedoch ist auf diesem Wege eine Kompensation der Heizspannungsstörungen bestenfalls nur auf $\pm 5$ V bei 220 V praktisch möglich. Gibt man nun der Kurve $f$ eine passende Neigung, so können die Heizspannungsstörungen im Differentialgalvanometer, wie man aus Fig. 3 erkennt, z. B. im Gebiet 205—225 Volt primär, mit Leichtigkeit völlig kompensiert werden, da die Ausschläge von $f$ und $t$ in diesem Gebiet entgegengesetzt gleich gemacht werden können.

Die Vorteile der Schaltung mit Differentialgalvanometer sind zusammenfassend:

1. Die Empfindlichkeit der Brückenanordnung wird verdoppelt bezw. die bei Benutzung der Wheatstoneschen Brücke mit Verstärkerröhren unkompensierbaren Störungen von Fall 5 werden auf die Hälfte herabgesetzt.
2. Störungen der Kompensationsröhre werden vollkommen ausgeschaltet.
3. Heizspannungsstörungen werden beträchtlich herabgesetzt.

(Eingegangen 27. Juli 1933.)

# BESPRECHUNGEN.

**R. Haußner und W. Haack, Darstellende Geometrie.** Vierter Teil. Freie und gebundene Perspektive, Photogrammetrie, kotierte Projektion. (Sammlung Göschen Nr. 1063). Kl.-8°. 144 S. Mit 76 Figuren. Berlin-Leipzig 1933. W. de Gruyter & Co. Geb. RM 1.62.

Der vorliegende vierte (Schluß-) Band des wohlbekannten Werkes bedarf keiner weiteren Empfehlung. Zum größeren Teile ist er der für die Anwendungen so wichtigen Zentralprojektion gewidmet, wobei dankenswerterweise auch die Photogrammetrie berücksichtigt wird. Außerdem ist je ein Abschnitt über kotierte Projektion und, was wir begrüßen, über neuere Abbildungsverfahren beigegeben. Die Darstellung ist ebenso klar als angenehm zu lesen. Haupt.

## Personalien.

**(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)**

**Habilitiert:** An der Technischen Hochschule Berlin Dr. Fritz Sauter für Physik, Dr. Ott-Heinrich Keller für Mathematik und Dr. Ing. Weerts für mechanische Technologie, an der Universität Münster Dr. Georg Brinkmann für Chemie, an der Universität Wien Dr. Nikolaus Hofreiter für Mathematik, an der Technischen Hochschule Wien Dr. Herbert Schober für Physik.

**Ernannt:** Dr. Giovanna Massara zum ord. Professor für Chemie am R. Instituto Tecnico in Sora, Dr. Ignazio do Paolini zum Dozenten für organische Chemie an der Universität Torino, Dr. Giovanni Semerano zum Dozenten für Physikalische Chemie an der Universität Padova, der a. o. Professor an der Universität Ferrara Dr. Antonio Pieroni zum ord. Professor an derselben Universität.

**In den Ruhestand:** Der ord. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Leipzig Geh. Hofrat Dr. Max Le Blanc, der ord. Professor der theoretischen und Elektrochemie an Tekniska Högskolen in Stockholm Dr. Knut Wilhelm Palmaer.

**Gestorben:** Der ord. Professor der Experimentalphysik an der Universität Palermo Dr. Michele La Rosa, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Leipzig Dr. Leon Lichtenstein, der ord. Professor der Elektrotechnik an der Deutschen technischen Hochschule in Brünn Dr. Karl Zickler.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.